

DER PHYSIK UND CHEMIE.

NEUE FOLGE. BAND XX.

*I. Ueber die Electricitätsleitung der Gase;
von W. Hittorf.*Vierte Mittheilung.¹⁾

(Hierzu Taf. VI.)

§ 1. Nachweis der Stetigkeit der Ströme, welche von der Bunsen'schen Chromsäurekette in den Gasen erhalten werden und für diese Mittheilung benutzt sind.

1. An die Spitze meiner vorigen Mittheilung habe ich den experimentellen Beweis gestellt, dass der Durchgang der Electricität durch gasförmige Medien bei Benutzung einer genügenden Zahl geeigneter galvanischer Elemente ebenso stationär und stetig erhalten werden kann, wie er im Schliessungsbogen, der nur aus metallischen und electrolytischen Leitern besteht, schon bei der kleinsten electromotorischen Kraft ist. Dieselbe charakteristische Thatsache, die Unveränderlichkeit der Spannungsdifferenz zweier Querschnitte, welche für letztern das Ohm'sche Gesetz statuirt und R. Kohlrausch²⁾ mit Hülfe des Condensators einst nachwies, konnte ich bei der sogenannten Glimmentladung, welche meine Tauchbatterie in den Gasen erzeugt, mit Condensatoren von sehr verschiedener Capacität darthun. Werden nämlich die metallischen Electroden, welche die Gasstrecke begrenzen, mit den beiden Belegen eines Condensators leitend verbunden, so ladet sich derselbe mit ihrem Spannungsunterschiede und beharrt in diesem Zustande, vorausgesetzt, dass das Leitungsvermögen des übrigen Schliessungsbogens nicht unter einem gewissen Grenzwerthe liegt. Trennt

1) Erste Mittheilung: Pogg. Ann. 136. p. 1. u. p. 197. 1869. Zweite Mittheilung: Jubelbd. p. 430. 1874. Dritte Mittheilung. Wied. Ann. 7. p. 553. 1879.

2) R. Kohlrausch, Pogg. Ann. 78. p. 1. 1849.

Ann. d. Phys. u. Chem. N. F. XX.

man während des Durchganges der Electricität die Belege von den Electroden und schliesst sie unter Aufnahme eines geeigneten Galvanometers in sich, so zeigt die Constanz des ersten Ausschlagwinkels die Unveränderlichkeit der Ladung und der Spannungsdifferenz.

2. Da die Mittel, welche früher zur Hervorbringung electrischer Funken benutzt und bekannt waren: die Reibung, die Influenz, die Induction, das Gewitter, dieselben nur von kurzer Dauer erzeugen, so bestand in der Wissenschaft das Vorurtheil des täglichen Lebens: das Momentane des Blitzes sei ein nothwendiges und wesentliches Attribut der Gasentladung, während in der Wirklichkeit nur die Armuth dieser Quellen dasselbe verschuldet. Hervorragende Forscher hatten sich für jene so irrige Auffassung erklärt, nachdem Gassiot mit einer vielpaarigen galvanischen Kette zuerst nur discontinuirliche Entladungen in den verdünnten Gasen erhalten hatte.¹⁾

Ich habe diese Ansicht nie getheilt, sondern aus der Thatsache, dass der Davy'sche Lichtbogen, der eine so grosse Stromstärke in Anspruch nimmt, Stetigkeit besitzt, letztere um so mehr von der schwachen Glimmentladung erwartet, wenn die ergiebigste Quelle der Electricität, der chemische Process, zweckmässig für dieselbe benutzt wird. Diese Erwartung bestimmte mich, trotz der so ungünstigen Lage, in welcher ich meine Experimentaluntersuchungen ausführen muss, die Mühe nicht zu scheuen, und mir eine passende vielpaarige Kette zu verschaffen.

3. Obgleich obiger Beweis jeden Zweifel, dass der Strom meiner Tauchbatterie in den Gasen, solange seine Intensität nicht unter einen gewissen Grenzwert sinkt, stetig ist, ausschliesst, so ist es mir doch nicht gelungen, alle Physiker, die mit mir dieses Gebiet bearbeiten, von der Richtigkeit der Thatsache zu überzeugen.²⁾ Ebenso wird ihre Wichtig-

1) Das Nähere enthält meine dritte Mittheilung p. 554 u. f.

2) Die zustimmenden „Versuche über die Glimmentladung“ aus dem Helmholtz'schen Laboratorium von H. Hertz Wied. Ann. 19. p. 782. 1883 erschienen, als die Abfassung vorliegender Mittheilung bereits so gut wie abgeschlossen war.

keit noch vielfach verkannt. Und doch muss dieselbe sogleich einleuchten, wenn man bedenkt, dass durch die Stetigkeit des Stromes die Möglichkeit gegeben ist, die Verhältnisse des electrischen Funkens auf demselben Wege und ebenso vollständig zu erforschen, wie dies für das electrische Verhalten der Metalle und Electrolyte durch Benutzung der grossen Entdeckung Volta's unserem Jahrhunderte gelang.

Die Schlüsse meiner vorigen und dieser Mittheilung haben die Stetigkeit der benutzten Gasströme zur Voraussetzung und würden hinfällig, wenn dieselbe nicht begründet wäre. Es muss daher zunächst meine Aufgabe sein, alle mir bekannt gewordenen Zweifel bezüglich dieses Punktes zu beseitigen.

4. E. Wiedemann¹⁾ bemühte sich, zu zeigen, dass die Stetigkeit des Bildes, welches die durch den Strom m einer galvanischen Kette leuchtend gewordene Gasstrecke im rotirenden Spiegel gibt, welche ebenfalls von mir als Beleg angeführt wurde, eine scheinbare sein könne und daher die Stetigkeit der Entladung nicht beweise. Bei seiner Rechnung setzt er diejenige Stromstärke voraus, welche ich als die grösste, die meine Elemente, hintereinander verbunden, liefern können, angegeben hatte. Solche starken Ströme sind aber niemals von mir bei den Versuchen mit dem rotirenden Spiegel angewendet worden. Sie würden die Aluminiumelectroden sogleich geschmolzen und die Haarröhrchen gesprengt haben. Die Intensität kann tausendmal geringer sein, und der Durchgang des galvanischen Stromes gibt bereits ganz stetige Bilder.²⁾ Ausserdem habe ich ausdrücklich bemerkt, dass nur eine unvollkommene Vorrichtung mir zur Verfügung gewesen, und dass die Zahl der Spiegelrotationen nicht viel über 100 in der Secunde gesteigert werden konnte. Ich stützte daher meine Ueberzeugung von der Stetigkeit noch auf zwei andere Argumente, von welchen die Constanz der Ladungen des Condensators, als das wichtigere, ausführlich erörtert wurde.³⁾ E. Wiedemann lässt aber diesen Beweis

1) E. Wiedemann, Wied. Ann. 10. p. 244. 1880.

2) Vergleiche meine dritte Mittheilung p. 563.

3) Dritte Mittheilung p. 565 u. f.

ganz unberücksichtigt. Er glaubt, die galvanische Kette, selbst wenn sie vollkommen continuirliche Entladungen liefere, sei für die spectroscopische Untersuchung nicht verwendbar.¹⁾

5. Wie der Durchgang des galvanischen Stromes durch die Gase aus einer überaus grossen Zahl sehr kurz dauernder Partialentladungen, die durch kleine, aber endliche Zeiträume von einander getrennt sind, stets bestehen soll, so wird auch dem durch einmaliges Oeffnen des primären Stromes entstehenden Inductionsstrome, welcher von mir in den Versuchen der ersten Mittheilung durch die Gase geleitet wurde, dieser Charakter beigelegt. Ich halte diese Auffassung ebenfalls für unrichtig. Das Bild im rotirenden Spiegel, welches das beim Durchgang des einzelnen Inductionsstromes leuchtend gewordene Gas erzeugt, ist ein vollkommen stetiger Streifen. Darin stimmen die Beobachter überein, welche diesen Versuch, zum Theil mit sehr grossen Rotationsgeschwindigkeiten ausgeführt haben. Hierzu kommt, dass der Inductionsstrom zwischen mehreren nebeneinander liegenden und mit besonderen Electroden ausgestatteten Gasstrecken, sobald sie hinreichend verdünnt sind, sich verzweigen kann, ein Verhalten, welches mir in meiner ersten Mittheilung die Messungen ermöglichte, und welches nur stetige Ströme besitzen.

6. In vollständigem Gegensatze zu meinen Angaben stehen die Erfahrungen, welche Warren de la Rue und Müller über den Charakter der galvanischen Entladungen durch verdünnte Gase gemacht haben. Im zweiten Theile ihrer Experimentaluntersuchungen über die electricischen Entladungen der Chlorsilberbatterie²⁾ fast am Schlusse (p. 230) sagen sie nämlich: „These results therefore confirm the conclusion already arrived at from other experiments, namely, that the discharge in vacuum tubes is intermittent.“

Sie hatten auf den Rath Maxwell's, um über die Stetigkeit des Stromes ein Urtheil zu gewinnen, ein Tele-

1) E. Wiedemann, Wied. Ann. 10. p. 245. 1880.

2) De la Rue u. Müller, Phil. Trans. 1878.

phon in die Leitung aufgenommen und dieses bei der durch Widerstände verzögerten Entladung eines Condensators durch das verdünnte Gas immer, auch dann, wenn die Schichtungen ganz stetig erschienen, rauschend gefunden. Jener Aufsatz von De la Rue und Müller ist bereits vor meiner dritten Mittheilung erschienen, war mir aber zur Zeit, wo ich letztere abfasste, unbekannt. Die Verfasser hatten mir vom ersten Theile einen Abdruck gütigst zugesendet, und ich hatte denselben damals¹⁾ berücksichtigt. Da bald nachher eine Krankheit mich über ein Jahr zur Unthätigkeit und zum Ortswechsel zwang, so erhielt ich von jenem zweiten Theile erst sehr spät Kenntniss. Die meisten Versuche meiner dritten Mittheilung sind in den Jahren 1876 und 1877 angestellt; sie stammen aus einer Zeit, wo mir Bell's grosse Erfindung, das Telephon, unbekannt war. Seit der Wiederaufnahme meiner electrischen Studien habe ich stets zwei Siemens'sche Telephone, bei denen bekanntlich die vibrirende Platte von beiden Polen des Magnetes beeinflusst und sehr empfindlich ist, mit grossem Nutzen verwendet. Sie bestätigten mir aber vollständig den Schluss, zu welchem das Verhalten des Condensators geführt. In allen Fällen, wo der angehängte Condensator beim Durchgange des galvanischen Stromes durch die verdünnten Gase constant geladen und ruhig bleibt, ist auch das Telephon absolut still, es mag im Schliessungsbogen der Kette oder in den die Belege des Condensators mit den Electroden der Gasstrecke verbindenden Leitern aufgenommen sein. Entladet der Condensator sich unter dem früher beschriebenen Geräusch, so wird dasselbe vom Telephon in der letztgenannten Stellung in gleichem Rythmus wiedergegeben. Ist der galvanische Gasstrom durch Einschaltung grosser Widerstände discontinuirlich und der Condensator abgehängt, so gibt das Telephon im Schliessungsbogen bestimmte Töne. Ihre Schwingungszahl fällt mit derjenigen der Partialentladungen der Kette zusammen und ist meist sehr gross. Das Telephon pfeift nicht selten und gibt das Gesumme einer Mücke. Ist endlich der Strom

1) Hittorf, Dritte Mittheilung. p. 600.

nicht discontinuirlich, sondern blos in der Intensität wechselnd, stellt der Magnet des Galvanometers sich nicht scharf ein, sondern schwankt innerhalb gewisser Grenzen unregelmässig hin und her, so rauscht und knarrt das Telephon, gibt aber keine bestimmten Töne.

7. Telephon und Condensator stehen in Bezug auf Empfindlichkeit sich ganz gleich. Um jedoch Täuschungen bei Benutzung so feiner Hilfsmittel zu verhindern, muss man stets darauf bedacht sein, die galvanische Kette selbst in vollkommener Ordnung zu halten, und darf keine schlechten Verbindungen in derselben dulden. Jede mangelhafte Contactstelle, die so leicht bei der grossen Zahl von Elementen vorkommt, lässt den Strom veränderlich werden und bringt Telephon und Condensator in Unruhe. Die sämmtlichen Kohlen meiner Kette sind an den Verbindungsstellen, wie schon früher erwähnt, galvanisch verkupfert und dann verzinnt und stehen durch angelöthete Kupferdrähte mit den ebenfalls am oberen Ende verzinneten Zinkdrähten in bester leitender Verbindung. Dennoch stellen sich zuweilen mangelhafte Berührungen ein, nämlich, wenn die Kohlen feine Risse haben. Dann zieht sich die Lösung durch Capillarwirkung manchmal bis zum Kupferüberzuge in ihnen hinauf und löst denselben. Man erkennt solche Fehler sogleich, wenn man die Gasstrecke ausschaltet und die Kette blos durch die Widerstandssäule und das Telephon schliesst: das Geräusch des letzteren zeigt dieselben an. Die mangelhafte Contactstelle verräth sich meist durch ein Fünkchen, welches hier entsteht, wenn durch Ausschluss des Widerstandes ein starker Strom in der Kette veranlasst wird.

8. Nach der vielfachen Benutzung darf ich die Bunsen'sche Tauchbatterie ebenso warm empfehlen und als die praktischste aller jetzt vorhandenen galvanischen Combinationen für die Untersuchung der Gasleitung erklären, wie ich einst für das Silbervoltmeter Poggendorff's, als das beste Hilfsmittel zur quantitativen Bestimmung der Electrolyse, auf Grund meiner Erfahrungen eingetreten bin.¹⁾ Nur wenn

1) Hittorf, Pogg. Ann. 98. p. 3. 1856.

die Kette als Tauchbatterie eingerichtet ist, lässt sich der gute Zustand in jedem der vielen Elemente conserviren. Die Spannungsdifferenz, welche diese Kette auf ihren unverbundenen Polen besitzt und die so bequem durch den Condensator bestimmt wird, bleibt noch nach längerer Benutzung derselben Lösung constant. Der Gehalt an freier Chromsäure muss bereits sehr vermindert sein, damit der erste Ausschlag kleiner wird. Auch die Constanz der stetigen Ströme in den Gasen ist meist befriedigend, da gewöhnlich grosse Widerstände in die Bahn aufgenommen und daher geringe Intensitäten benutzt werden. Erst wenn letztere gross sein müssen, ist diese Constanz nicht mehr erreichbar, da der relativ geringe Gehalt an Chromsäure dann den Bedarf des Stromes an der Oberfläche der Kohle nicht mehr deckt.

Seit der Abfassung meiner dritten Mittheilung habe ich die Zahl der Elemente auf 2400 vermehrt, von welchen 2000 Stück 30 cm hohe Cylindergefässe zur Aufnahme der Lösung besitzen.

9. Ausser den genannten Fehlern in der Kette kann die eingeschaltete Widerstandssäule¹⁾ Rauschen des Telephons verursachen. Uebersteigt nämlich die Stromdichte in derselben eine gewisse Grenze, so leitet die Lösung des Jodcadmiums in Amylalkohol nicht mehr bloß electrolytisch, sondern es treten in derselben auf der Bahn des Stromes zahlreiche äusserst feine Gasbläschen auf, welche aus Zersetzungsproducten des Amylalkohols bestehen und schön grün phosphoresciren. Bei diesem Vorgange, über den ich, wie über das Gesamtverhalten der Jodcadmiumlösung bald eine besondere Abhandlung veröffentlichen werde, schwankt die Intensität des Stromes sehr, und Messungen werden unmöglich. Er wird einfach vermieden, indem man der Säule einen grösseren Querschnitt gibt, wenn die Stärke des Stromes nicht geändert werden darf.

10. Anstatt des Telephons habe ich in die Verbindungsdrähte des Condensators mit den Electroden der Gasstrecke auch mehrmals ein empfindliches Electrodynamometer auf-

1) Hittorf, vgl. die dritte Mittheilung. p. 559.

genommen. Dasselbe ist absolut ruhig, wenn der Strom stetig und der Condensator unverändert geladen bleibt. Starke Ablenkungen treten dagegen durch die alternirenden Ströme ein, wenn Entladungen des Condensators statthaben.

Sollte jemand durch das geschilderte Verhalten des Condensators, des Telephons und des Electrodynamometers von der Continuität des Gasstromes noch nicht überzeugt worden sein, so verweise ich denselben auf den folgenden Paragraph, welcher ein noch schlagenderes Argument für dieselbe bringen wird.

§ 2. Benutzung des Condensators und Galvanometers zur Bestimmung von Spannungsdifferenzen.

11. Der Condensator hat mir nicht nur dazu gedient, die Stetigkeit des Gasstromes unzweifelhaft festzustellen; viel wichtiger wird derselbe dadurch, dass er so bequem, schnell und genau die Spannungsdifferenz zweier Querschnitte der Gasstrecke zu bestimmen gestattet. Obgleich ein halbes Jahrhundert verflossen ist, seit Faraday in der dritten Reihe seiner Experimentaluntersuchungen (1833) den Condensator in Verbindung mit dem Galvanometer zuerst zur Messung der Electricitätsmenge gebrauchte, so ist doch diese Methode immer nur auf einzelne Untersuchungen beschränkt geblieben und nicht in allgemeine Verwendung gekommen. Sie eignet sich aber, besser wie irgend eine andere zur Messung der Spannungsdifferenzen von beliebiger Grösse, wenn dieselben in stationären Strömen, also bei reichen Electricitätsquellen auftreten. Denn es lässt sich alsdann dem Condensator jede beliebige Empfindlichkeit ertheilen; er wird für die Messung der schwächsten, wie der stärksten electromotorischen Kräfte gleich geeignet, da man Grösse und Dicke seines Dielectricums denselben anpassen kann.

12. Für die Versuche der dritten Mittheilung gebrauchte ich einen Condensator, dessen Dielectricum wohlgetrocknetes, mit Paraffin getränktes Papier war. Nachdem ich später in dem Hartgummi (Ebonit) einen schlechteren festen Leiter (den schlechtesten, den ich bis jetzt gefunden) erkannt, habe ich von letzterem 19 Platten, 0,6 mm dick und 60 × 40 cm gross,

zwischen Stanniolbelegen, deren wirkende Fläche 50×30 cm beträgt, als Condensator benutzt. Sie liegen zwischen zwei starken Brettern isolirt und sind durch kräftige Schrauben zusammengepresst. Bei jener Dicke widerstehen sie der Spannungsdifferenz sämtlicher Elemente (2400) und zeichnen sich vortheilhaft vor anderen Isolatoren dadurch aus, dass sie nicht hygroskopisch sind.¹⁾

13. Für die Messung der Ladungen dieses Condensators diente mir stets ein Meyerstein-Meissner'sches Galvanometer aus 18900 Windungen und einem Widerstande von 3582 S.-E., welches in der Folge als Galvanometer I bezeichnet wird. Sein einfacher Magnet blieb der vollen Richtkraft der Erde unterworfen. Neben seinem Drahte war eine Säule der Lösung von JCd in Amylalkohol, deren Durchmesser 10 mm, deren Länge 80 cm betrug, und welche einen Widerstand von ungefähr 3,000 000 S.-E. besass, in den Schliessungsbogen aufgenommen.

14. Eine einfache Vorrichtung, welche Fig. 1 darstellt, gestattete, rasch die Belege des Condensators abwechselnd mit den Querschnitten der Strombahn, deren Spannungsdifferenz bestimmt werden sollte, und mit den Enden jenes Schliessungsbogens in leitende Verbindung zu setzen. In einer Ebonitplatte sind nämlich vier mit Quecksilber gefüllte Gruben, von denen zwei (*ab*) stets mit den beiden Querschnitten der Strombahn, zwei (*cd*) mit dem Schliessungsbogen durch Kupferdrähte communiciren. Zwischen denselben befindet sich eine bewegliche kleinere Ebonitplatte (*A*), welche als Wippe dient. An ihren Längsseiten sind Kupferstreifen befestigt, deren Enden $\alpha\gamma$ und $\beta\delta$ bei passender Neigung in die benachbarten Quecksilbernäpfchen tauchen. In die Mitte dieser Streifen sind zwei dicke Kupferdrähte (*e* und *f*) eingeschraubt, welche durch biegsame Drähte mit den Belegen des Condensators verbunden bleiben und, in Ebonitlagern liegend, die Drehaxe der Wippe abgeben.

1) Die gefirnisssten Gläser, welche ich früher als Isolatoren meiner Apparate gebraucht habe, wurden später sämtlich durch Gegenstände von Ebonit ersetzt. Dadurch erzielte ich in meinen im Erdgeschoss liegenden Arbeitsräumen eine weit bessere Isolation.

15. Ein Daniell'sches Element, welches aus einer U-Röhre ohne Diaphragma construiert war und als Flüssigkeiten concentrirte Lösungen von ZnSO_4 und CuSO_4 , sowie als Metalle amalgamirtes Zink und Kupfer besass, gibt obigem Condensator eine Ladung, welche den Ausschlag von 11,8 mm an dem Galvanometer I erzeugt. Die Ladung eines Elementes meiner Tauchbatterie bringt den Ausschlag von 22,2 mm hervor. Wird gemäss neueren Bestimmungen¹⁾ jener Daniell gleich 1,06 Volt gesetzt, so beträgt die electromotorische Kraft meines Elementes nahezu 2 Volt.

Die grosse Zahl von Elementen, welche für die Bildung des Gasstromes nöthig ist, gibt obigem Condensator Ladungen, deren Ausschläge weit über den Bereich der Meterscale hinausgehen. Daher war der Draht des Galvanometers I bei diesen Bestimmungen von einem passend gewählten Neusilberdrahte, welcher neben der JCDlösung den Schliessungsbogen bildete, abgezweigt. Ich habe mich oft überzeugt, dass die Ausschläge, welche so erhalten werden, genau proportional mit der Zahl der Elemente, die zur Ladung benutzt sind, sich verhalten. 200 Elemente geben so als ersten Ausschlag 66 mm. Ein Ausschlag von 100 mm entspricht demnach einer Spannungsdifferenz von 303 meiner Elemente oder von 606 Volt.

16. Um alles, was auf die Messungen Bezug hat, an einer Stelle zu vereinigen, füge ich hier hinzu, wie die Stromintensitäten aus den Ablenkungen der von mir benutzten Galvanometer in diejenigen, deren Einheit das Ampère ist, umgerechnet wurden. Durch das Silbervoltmeter bestimmte ich nämlich für drei Ströme verschiedener Intensität die Menge des Silbers, welches sie in einer Stunde abschieden; sie verzweigten sich hierbei zwischen dem Drahte des Galvanometers I und denjenigen Längen des 1,1 mm dicken Platindrahtes eines Rheostaten, welche bei den Messungen später benutzt wurden. Die Veränderungen, welche während der Dauer jeder Messung der magnetische Meridian erfuhr, wurden an einem zweiten Magnet beobachtet und die Ablenkungen des Galvanometers von denselben unabhängig ge-

1) v. Beetz, Leitfaden der Physik. 7. Aufl. p. 175. 1883.

macht. Mit F. Kohlrausch¹⁾ ist angenommen, dass ein Ampère in der Minute 0,0678 g Ag reducirt. Da der Spiegel des Galvanometers 4300 mm von der Scala entfernt war, so durften die Stromstärken proportional den Ablenkungen (in mm der Meterscale) gesetzt werden.

Tabelle I.

Die Stromstärke $i \cdot 10^6$ beträgt in Ampère Einheiten,

wenn die Ablenkung 1 mm ist am:			und der Galvanometerdraht abzweigt von:
Galv. I	Galv. II	Galv. III	
—	10000	—	einem Kupferdraht (a)
—	6891	—	einem Kupferdraht (b)
—	1496	—	einem Platindraht (4 mm Durchmesser)
1518	217	—	2×2 cm } Rheostatdraht
889	127	—	2×4 „ } (1,1 mm
285	40,7	—	2×14 „ } Durchmesser)
19,2	—	17,94	1 S.-E.
9,6	—	8,97	2 „
4,8	—	3,59	5 „
2,4	—	1,794	10 „
1,21	—	0,897	20 „
0,484	—	0,359	50 „
0,24	—	0,1797	100 „
0,124	—	0,0952	200 „
0,0543	—	0,0448	500 „
0,0305	—	0,0282	1000 „
0,0185	—	0,0197	2000 „
0,0114	—	0,01486	5000 „
0,00665	—	0,008 85	unverzweigt

Wenn das Galvanometer I zur Bestimmung der Ladung des Condensators diente, musste ein anderes Galvanometer für die Messung der Stärke des Gasstromes benutzt werden. Als solches gebrauchte ich in den meisten Fällen ein älteres Weber'sches mit dickem Kupferdraht und einer kleinen Zahl von Windungen. Es wird als Galvanometer II bezeichnet. Wenn bei schwachen Strömen seine Empfindlichkeit nicht genügte, wurde ein Galvanometer III substituiert,

1) F. Kohlrausch, prakt. Physik, IV. Aufl. p. 299.

das 10300 Windungen dünnen Kupferdrahtes von 1440 S.-E. Widerstand besass und aus der festen Rolle meines Electrodynamometers hergerichtet war. In der Tabelle I sind die Intensitäten der Ströme, welche Ablenkungen von 1 mm an den genannten Galvanometern hervorbringen, wenn sie sich zwischen dem Drahte derselben und den dort angegebenen und später benutzten Drähten verzweigen, übersichtlich zusammengestellt.

17. Vermittelst der Zahlen, welche Nr. 15 enthält, lässt sich sogleich die Spannungsdifferenz der Electroden einer vom stetigen Strome durchflossenen Gasstrecke aus dem Ausschlage des Condensators erkennen und mit derjenigen, welche die benutzte Zahl galvanischer Elemente im ungeschlossenen Zustande besitzt, vergleichen. Dadurch ergibt sich, dass stets nur ein Theil, unter Umständen bloss ein kleiner Bruchtheil der gesammten electromotorischen Kraft der Kette für jenen Vorgang in Anspruch genommen ist. Die Leiter, welche neben der Gasstrecke die Bahn abgeben, benutzen, wie kaum bemerkt zu werden braucht, den Rest, damit der gewonnene Strom in ihnen besteht. Bei dieser Vergleichung muss natürlich berücksichtigt werden, dass die electromotorische Kraft der geschlossenen Kette, insbesondere wenn die Lösung bereits lange benutzt wurde, stets etwas kleiner ist, als sie im offenen Zustande erscheint.

18. Die schwachen Electricitätsquellen, welche früher zum Studium des electrischen Verhaltens der Gase dienten, gestatteten, da sie keine stetigen Ströme liefern, nur diejenigen Spannungsdifferenzen zu bestimmen, welche die Leiter unmittelbar vor dem Auftreten des Funkens besitzen, welche also zur Einleitung der Entladung in der zwischenliegenden Gasschicht nöthig werden. Diese sind aber von jenen wesentlich verschieden, stets und nicht selten beträchtlich grösser und von Verhältnissen abhängig, welche auf jene keinen Einfluss mehr haben. Die vielen Experimentaluntersuchungen, welche bis in die neueste Zeit den Zusammenhang zwischen Schlagweite und Spannungsdifferenz der Leiter ergründen wollten, sind sämmtlich ohne allgemeines Resultat geblieben. Die Gesetzmässigkeit und Formel, welche der eine Physiker

fand, erwiesen sich dem anderen als mehr oder weniger unrichtig, weil sie nur den in den betreffenden Versuchen benutzten Gestalten und Dimensionen der Electroden angehören und bei Aenderung letzterer sich ebenfalls ändern.

Es bestehen viel grössere Aussichten, allgemeine Gesetze zu erkennen, wenn wir die Spannungsdifferenzen, welche während des stetigen Stromes vorhanden sind, aufsuchen. Diese sind so gut wie unabhängig von der Gestalt und den Dimensionen der Leiter; bei derselben Dichte in derselben Gasstrecke liefern dann kugelförmige und spitze Electroden fast die nämlichen Zahlen, während die Spannungen, welche zur Einleitung der Entladung nöthig sind, bekanntlich sehr von einander abweichen.

19. Nimmt man nur soviel Elemente, dass ihre Spannungsdifferenz wenig grösser, als diejenige ist, welche die Electroden der gegebenen Gasstrecke während des stetigen Stromes annehmen, so findet der Durchgang des Stromes nicht von selbst statt, auch wenn der äussere Schliessungsbogen nur aus der Gasstrecke und ihren unumgänglich nöthigen Metallelektroden besteht. Je nachdem eben letztere eine verschiedene Gestalt haben, z. B. Kugeln, Scheiben oder Spitzen sind, wird die Zahl der Elemente, welche hinzuzufügen sind, grösser oder kleiner.

Es gibt jedoch ein einfaches Mittel, das Herschel zuerst anwandte, durch welches man den Durchgang des Stromes bei einer Elementenzahl, deren Spannungsdifferenz wenig die unumgänglich nöthige überschreitet, veranlassen kann. Man bewirkt nämlich durch eine andere Quelle von grösserer Spannung den momentanen Durchgang der Electricität durch die Gasstrecke, während ihre Electroden mit den Polen jener Elemente in Verbindung stehen. Sind die Gasmoleculë durch ersteren momentan in den leitenden Zustand gebracht, so können die galvanischen Elemente denselben unterhalten und lassen den Strom fort dauern. Die geringste Unterbrechung hebt ihn aber sogleich auf; man muss, um ihn herzustellen, denselben Kunstgriff wiederholen.

Es kann wohl nicht einfacher und überzeugender dargethan werden, dass ein solcher Durchgang

des galvanischen Stromes durch Gase keine Summe von Partialentladungen ist, die durch kleine endliche Zeiträume von einander getrennt sind, und bei denen die Gasmoleculë abwechselnd den leitenden und nichtleitenden Zustand annehmen!

Für den genannten Zweck benutze ich gewöhnlich als Electricitätsquelle die Holtz'sche Maschine und lade damit die bekannte Doppelflasche derselben. Letztere erhält als Schliessungsbogen ein Funkenmikrometer und die bezügliche Gasstrecke. Während die Maschine gedreht wird, variire ich den Abstand der Kugeln des Mikrometers, bis bei den Funkenübergängen solche Spannungen auf den Electroden der Gasstrecke sich bilden, dass, trotzdem gleichzeitig die Leitung durch die galvanische Kette besteht, dennoch ein theilweiser Durchgang durch das Gas erfolgt. Die galvanischen Elemente lassen dann denselben stetig fort dauern, und die Drehung der Holtz'schen Maschine wird eingehalten. Um den Durchgang starker Ströme einzuleiten, musste manchmal die kleine Doppelflasche durch eine Flasche mit grösseren Belegen ersetzt werden, indem ein kräftigerer Funke nöthig war.

20. Damit kein Missverständniss aus der Beschreibung meiner Versuche entstehen kann, schicke ich ihr in der Fig. 2 eine Skizze der Anordnung voraus, welche gewöhnlich benutzt wurde. Der negative Strom der Tauchbatterie (*A*) geht, wie in der dritten Mittheilung, durch dieselben zwei Platindrähte eines Rheostaten (*B*), welche durch den Quecksilberschieber *s* auf eine der in den Tabellen I angegebenen Längen begrenzt waren. Von dem Rheostaten zweigt sich der Draht des Galvanometers II ab, welches zur Messung der Stromstärke dient. Aus dem Rheostaten gelangt der Strom in die Widerstandssäule (*C*), welche stets die Lösung von JCd in Amylalkohol ist und zwischen zwei amalgamirten Cadmiumplatten liegt. Von letzteren ist die obere verschiebbar und bildet die Anode. Auf die Widerstandsröhre folgt der Commutator (*D*). Er besteht aus einer Ebonitplatte mit vier Quecksilbergruben, von welchen α und β mit den Polen der Tauchbatterie communiciren, und zwar β durch

eine Drahtleitung, welche das Telephon I enthält. Die Gruben γ , δ stehen in Verbindung mit den Electroden der Gasstrecke (F). Durch abwechselndes Einsetzen zweier Ebonitstücke, von welchen das eine (D) zwei parallele, das andere (D') zwei gekreuzte Kupferdrähte besitzt, kann die Richtung des Stromes in der Gasstrecke umgekehrt werden.

Von den Electroden der Gasstrecke führen zwei Drähte, eine Widerstandssäule (J) und das Telephon II (E') zu den Quecksilbernäpfchen (ab) der in Nr. 14 beschriebenen Wippe (K), welche mit den Belegen des Condensators (L) stets communicirt. Die beiden anderen Näpfchen der Wippe (cd) vermitteln die Entladung des Condensators durch die Jodcadmiumlösung (M) und den Neusilberdraht (N). Von letzterem zweigt sich der Draht des Galvanometers I ab, welches durch seinen ersten Ausschlag die Grösse der Ladung bestimmt.

Die Electroden der Gasstrecke stehen ausserdem mit den Kugeln eines gewöhnlichen Funkenmikrometers (G) und denjenigen der Doppelflasche (H) einer Holtz'sche Maschine in leitendem Zusammenhange.

§3. Erörterung der Bedingungen, unter denen der galvanische Gasstrom stetig ist, und der Condensator seine Ladung behält.

21. Während in einem metallischen und in einem polarisationsfreien electrolytischen Leiter die kleinste Spannungsdifferenz einen electrischen Strom unterhält, darf letztere für eine Gasstrecke von niedriger Temperatur, soll der Durchgang der Electricität erfolgen, nicht unter einer gewissen Grösse liegen. Solange sie kleiner ist, sind die kalten Gase vollkommene Isolatoren. Nichts ist weniger begründet, als die noch immer von vielen Physikern geglaubte Annahme Coulomb's, dass eine solche schwache Ladung eines Leiters durch Zerstreuung in die umgebende Luft allmählich entweiche. In der Wirklichkeit ist der Verlust stets durch die Leitung zur Erde, welche der Träger entweder auf seiner Oberfläche durch die Wasserhaut oder im Innern gestattet, bedingt.

Ich habe bereits in § 6 meiner vorigen Mittheilung die Belege für letztere Behauptung zusammengestellt.

22. Bezüglich der dort angeführten Thatsache, dass der Dampf des Quecksilbers, solange seine Temperatur die Glühhitze nicht überschreitet, sich wie die gewöhnlichen Gase verhält, versuchte der seitdem verstorbene Physiker Herwig den fehlerhaften Versuch, aus welchem er das Gegentheil gefolgert hatte, zu vertheidigen und das negative Resultat, welches bei meiner Anordnung erhalten wird, durch Wasserstoffgas, welches hier dem Dampfe des Metalles beigemengt bleibe, zu erklären.¹⁾ Wenn man das Quecksilber in dem Gefässe in lebhaftem Sieden erhält, werden jedoch in der Nähe seiner Oberfläche, in welcher die Drahtenden sich befanden, alle Theilchen des Gases, welches ursprünglich hier vorhanden ist, durch den fortwährend sich bildenden Dampf verdrängt und ersetzt. Dass ausserdem die Gegenwart eines nichtleitenden Gases die Leitungsfähigkeit eines leitenden nicht aufhebt, wie Herwig statuirt, zeigen die Versuche mit der Bunsen'schen Flamme, welche ich in meiner ersten und zweiten Mittheilung beschrieben habe. Der Dampf des Kaliums, welcher der Flamme mitgetheilt wird, erhöht das Leitungsvermögen der Gasstrecke, welche zwischen den eingetauchten Platinösen liegt, um mehr als das Zweihundertfache. Das ist ganz unmöglich, wenn Herwig's Annahme begründet wäre. Wir haben hier analoge Verhältnisse, wie bei der Electrolyse der Salzlösungen, bei welcher die schlechtleitenden, fast isolirenden Wassertheilchen die Fortpflanzung des Stromes durch die Salztheilchen nicht verhindern. Vertauscht man in der Flamme den Dampf des Kaliums gegen denjenigen des Quecksilbers, bringt man statt des Salzes des erstgenannten Metalles ein solches des Quecksilbers hinein, so ist die Ablenkung des Galvanometers viel kleiner. Weit schlechter leitet daher der Dampf des Quecksilbers in der Temperatur der Bunsen'schen Flamme.

Die Thatsache, dass der Quecksilberdampf unterhalb der Glühhitze ein Isolator ist, wurde seit der Veröffentlichung meiner dritten Mittheilung von zwei Seiten bestätigt.

Maxwell hat nämlich meinen Versuch mit demselben

1) Herwig, Wied. Ann. 9. p. 77. 1880.

Resultate wiederholt, indem er ihn so modificirte, dass der eine Draht in das flüssige Quecksilber tauchte, während das Ende des anderen in der Nähe seiner Oberfläche im Dampfe lag.¹⁾ Ferner hat Blake im Laboratorium von Helmholtz festgestellt, dass der Dampf, den eine electrisirte Schicht von Wasser und von Quecksilber bei lebhafter Verdunstung aus ihrer Oberfläche entwickelt, keine Spur Electricität an eine parallele, in der Nähe befindliche Metallplatte, auf welcher er sich condensirte, und welche mit einem sehr empfindlichen Thomson'schen Electrometer in leitender Verbindung stand, übertrug.²⁾

23. Zu jener im Anfange dieses Paragraphen erwähnten Bedingung, damit der Durchgang der Electricität durch eine Gasstrecke von niederer Temperatur erfolge, kommt, wenn derselbe stetig sein soll, eine zweite hinzu, nämlich, dass das Leitungsvermögen des übrigen Schliessungsbogens der Spannungsdifferenz, welche die Gasstrecke demselben übrig lässt, eine Stromintensität hervorzubringen gestattet, bei welcher die von den electrisch erregten Gasmoecülen an ihre Umgebung einseitig verlorene Energie in der nämlichen Zeit denselben zugeführt wird. Die metallischen und electrolytischen Molecüle haben durch ihre stets bestehenden Bewegungsverhältnisse und durch ihre Constitution immer Leitungsvermögen. Den Gasmoecülen dagegen muss solches erst ertheilt und, nachdem es entstanden, unterhalten werden. Denn dieser neue Zustand der Gasmoecüle verschwindet sogleich, sowie der Strom unterbrochen wird, und in diesem Zustande geben dieselben an ihre Umgebung durch Leitung und Strahlung mehr Energie ab, als sie durch die stets vorhandenen Wärmebewegungen von dort erhalten. Ist daher auch für die gegebene Gasstrecke die nöthige Spannungsdifferenz vorhanden, findet aber keine genügende Zufuhr von Energie statt, so bildet sich kein stationäres Gleichgewicht zwischen Verlust und Gewinn; der Strom im Gase wird nicht stetig, sondern besteht aus einer grossen Zahl von Partialentladungen, welche durch kleine aber endliche Zeiträume voneinander getrennt

1) Maxwell, An Elementary Treatise on Electricity p. 115. 1881.

2) Blake, Wied. Ann. 19. p. 518. 1883.

sind. Es dient für diese Entladungen in erster Linie diejenige Electricität, welche an der Oberfläche sämtlicher Leiter die Polarisation des umgebenden Dielectricums, meistentheils also der Luft, bewirkt und daher derjenigen des Condensators entspricht.

24. Erst mit einer gewissen Intensität erscheint daher der Strom in den Gasen unter gewöhnlichen Verhältnissen stetig und bleibt stetig, wenn sie zunimmt.

Dieser Grenzwert der Intensität lässt sich im Versuche scharf erkennen. Solange nämlich Partialentladungen bestehen, tönt das im Schliessungsbogen der Kette aufgenommene Telephon und gibt in der Schwingungszahl seines Tones den Rythmus derselben wieder. Das Bild, welches das leuchtende Gas im rotirenden Spiegel erzeugt, ist, wenn das Licht durch einen schmalen der Rotationsaxe parallelen Spalt gegangen, ein Gitter. Endlich erscheint dann die Entladung in der Röhre unruhig und wird durch die Influenz eines genäherten Leiters im Aussehen stark verändert.

Sowie der Strom stetig geworden, ist das Telephon still; das Bild im rotirenden Spiegel wird ein ununterbrochen leuchtender Bogen, und die Ablenkung durch Influenz findet nicht mehr statt. Die Intensität, bei welcher der Durchgang der Electricität stetig wird, ist abhängig von der Dichte des Gases und nimmt mit letzterer zu. So waren bei der Spannkraft des Stickstoffes von 0,4 mm Quecksilber bereits Ströme von 0,00008 Ampère stetig (s. Tabelle X_a). Bei 4,4 mm Druck nahmen sie bei 0,0002 Ampère (Tabelle VIII_a) und bei 15,3 mm erst bei 0,0008 Ampère (Tabelle XXVII) Stetigkeit an.

Wir werden im § 8 finden, dass es die Verhältnisse des negativen Glimmlichtes sind, welche in den verdünnten Gasen die Stetigkeit erst mit einer gewissen Intensität dem Strome gestatten. Haben wir dieselben dort im Versuche entfernt und unschädlich gemacht, so erscheinen die allerschwächsten Gasströme bereits stetig.

25. Werden mit den Electroden der Gasstrecke die Belege eines Condensators leitend verbunden, so verhält sich derselbe folgendermassen. Solange der Strom unstetig ist,

ladet und entladet der Condensator sich in langsamerem oder schnellerem Rythmus, je nach der Grösse seiner Capacität und der Zufuhr von Electricität. Anstatt des Lichtes der schwachen, sich rasch folgenden Partialentladungen tritt nun in der Glasröhre in langsamerer Folge dasjenige der Entladungen des Condensators auf, welches bei grösserer Capacität desselben bekanntlich ganz verschieden von ersterem sein kann. Ist in den Verbindungsdrähten des Condensators ein Telephon aufgenommen, so secundirt dasselbe das Geräusch der raschen Entladung, welches die Veränderung im Dielectricum des Condensators erzeugt.¹⁾

Wenn die Verbindung der Belege des Condensators mit den Electroden der Gasstrecke durch die besten Leiter, durch kurze Metalldrähte, bewirkt ist, so hören die Entladungen desselben in vielen Fällen ohne weiteres nicht auf, wenn diejenige Intensität des Stromes eingetreten ist, welcher vollkommene Stetigkeit entspricht. Um die Ladung des Condensators alsdann beständig zu machen, musste ich, wie in der dritten Mittheilung (p. 570) angegeben, die Stärke des Stromes weit über diese Grenze steigern. Dies geschah am einfachsten, indem die Länge der eingeschalteten Widerstandssäule allmählich verkürzt wurde, bis das Ziel erreicht, also Condensator wie Telephon stille geworden war. Nachdem dieser Zustand eingetreten, erhielt er sich auch für bedeutend schwächere Intensitäten, wenn letztere ohne Unterbrechung des Stromes hergestellt wurden, was wiederum durch Hinaufbewegen der Cadmiumplatte in der Jodcadmiumlösung sich einfach erreichen liess.

Diese Methode, welche ich zuerst fand, hat den grossen

1) G. Wiedemann ist in der dritten Auflage seiner schätzbaren Lehre von der Electricität (2. p. 106) geneigt, das Geräusch meines Condensators aus den electrostatischen Anziehungen der Belege abzuleiten. Beachtet man jedoch, dass die weichen Stanniolblätter und die dielectricischen Platten durch Schrauben möglichst stark zusammen gepresst liegen, und dass jedes Blatt mit Ausnahme der beiden äusseren zwischen zwei entgegengesetzt electrischen Blättern sich befindet, also nach entgegengesetzten Richtungen in jedem Punkte nahezu gleichstark gezogen wird, so dürfte diese Erklärung den Verhältnissen, wie sie hier bestehen, nicht entsprechen.

Uebelstand, dass man den Strom manchmal, bevor die Entladungen des Condensators aufhören, bis zu einer Intensität steigern muss, bei welcher die Kathode der Gasstrecke, wenn ihr Metall nicht strengflüssig ist, durch die bedeutende Temperatur, welche das Glimmlicht annimmt, schmilzt oder jedenfalls auf der Oberfläche stark verändert wird.

Ich habe daher später dieses Verfahren nicht mehr angewendet, nachdem ich ein viel besseres gefunden, welches bereits in der Skizze der Versuchsanordnung Fig. 2 berücksichtigt wurde. In die Verbindung des Condensators mit den Electroden der Gasstrecke wird nämlich ein leicht zu verändernder Widerstand aufgenommen. Ich benutze eine Säule jener Lösung von Jodcadmium in Amylalkohol zwischen amalgamirten Cadmiumplatten, welche einen Durchmesser von 10 mm hat. Berührt die bewegliche Cadmiumplatte die feste, so ist die Leitung metallisch und möglichst gut. Zieht man erstere in die Höhe, so lässt sich dieselbe innerhalb weiter Grenzen beliebig verschlechtern und die Entladung des Condensators verzögern.

Bei Benutzung dieser einfachen Vorrichtung macht man dieselbe Erfahrung, die oben besprochen ist. Dauern nämlich bei metallischer Verbindung des Condensators mit den Gaselectroden die Entladungen desselben fort, nachdem längst der Strom der Kette diejenige Intensität erreicht hat, bei welcher ohne Condensator Stetigkeit besteht, so zieht man die Cadmiumplatte langsam in die Höhe: bei einer gewissen Länge der Säule werden die Entladungen aufhören. Nachdem dieser Zustand eingetreten, kann man den Widerstand wieder vermindern und die Cadmiumplatte meistens bis zur Berührung der anderen herablassen, also beste metallische Verbindung herstellen, ohne dass die Entladungen wiederkehren.

Dies gelingt aber nicht in allen Fällen, und zwar im allgemeinen dann nicht, wenn die Intensität des Stromes sich derjenigen nähert, bei welcher Unstetigkeit eintritt. Dann darf die Jodcadmiumlösung nicht unter eine gewisse Länge verkürzt werden, wenn die Ladung des Condensators sich erhalten und bestimmbar werden soll. Man kann sich leicht

durch den Versuch überzeugen, dass die Grösse der Condensatorladung, der Theorie entsprechend, vollkommen unabhängig ist von der Grösse des Widerstandes, den die leitenden Verbindungen der Belege mit den Gaselectroden besitzen.

26. Ein stetiger Strom von derselben Intensität lässt sich in einer Gasstrecke, wie in den Metallen und Electrolyten in der verschiedensten Weise gewinnen. Man kann die Zahl der Elemente über die kleinste, welche nöthig ist, hinaus beliebig wählen, wenn nur in den Schliessungsbogen ein Widerstand von passender Grösse hinzugefügt wird. Wie nun auch die bestimmte Stromintensität hervorgebracht ist, derselben entspricht in jeder Hinsicht der nämliche Zustand der Gasmoleculé. Das Gas zeigt sowohl um die Electroden, wie zwischen denselben dasselbe Licht und Ansehen; ebenso erhält der Condensator dieselbe Ladung: Die Electroden besitzen also dieselbe Spannungsdifferenz.

27. Zu den Versuchen dieser Mittheilung benutzte ich meistens als Gas Stickstoff, während früher Wasserstoff mit Vorliebe verwendet wurde. Die Verhältnisse, welche uns beschäftigen, sind zwar allen Gasen gemeinsam und von der chemischen Natur derselben unabhängig. Der Stickstoff hat aber vor dem Wasserstoff den Vorzug, dass er von den Metallen, welche als Kathoden benutzt werden müssen, in geringerem Maasse occludirt wird. Ich habe die Luft in den meisten Fällen vermieden, weil der Sauerstoffgehalt bei den Erwärmungen, die der Strom erzeugt, die Electroden oxydiren und durch die schlechten Leiter, welche er in den Oxyden auf der Oberfläche erzeugt, stören kann. Die Gewinnung des Stickstoffes ist sehr bequem. Eine mit zwei Glashähnen an den Enden versehene und an der Quecksilberpumpe befestigte Glasröhre enthielt auf einem Porcellanschiffchen weissen Phosphor. Durch Erhitzen desselben wird das zwischen den geschlossenen Hähnen befindliche Luftvolumen leicht von seinem Sauerstoff befreit. Durch Oeffnen des Hahnes, welcher der Pumpe zunächst liegt, tritt der Stickstoff in die bereits evacuirten, für den Versuch bestimmten Röhren. Um eine neue Quantität Stickstoff zu

gewinnen, schliesst man diesen Hahn, öffnet den anderen, welcher Luft eintreten lässt, und wiederholt den angegebenen Vorgang.

§ 4. Die Spannungsdifferenz zweier Querschnitte des Gases im sogenannten positiven Theile der Strombahn ist unabhängig von der Intensität des stetigen Stromes, vorausgesetzt, dass die Art der Leitung ungeändert bleibt.

28. Ich beginne mit einer Reihe von Versuchen, welche den Leser sogleich mitten in die Sache führen und das beim Durchgange des electrischen Stromes charakteristische Verhalten der Gase in den Hauptzügen darlegen. Daran wird sich die Erörterung der Einzelheiten am besten anknüpfen lassen und durch diesen Zusammenhang Uebersichtlichkeit und Interesse bewahren.

Eine cylindrische Glasröhre¹⁾ vom Durchmesser $5\frac{1}{2}$ cm und der Länge von 437 mm (Fig. 3) hatte als Electroden, die in der Axe lagen, zwei Aluminiumdrähte (*a* und *c*) von 2 mm Dicke. Die Länge der Anode (*a*) war 2 cm, diejenige der Kathode (*c*) 7 cm. Ausserdem waren fünf dünnere Aluminiumdrähte ($\frac{1}{2}$ mm dick) senkrecht gegen die Axe eingekittet. Ihre Abstände von einander sind in der Figur angegeben. Um je zwei dieser sieben Drähte beim stetigen Durchgange des Stromes rasch nach einander mit den Belegen des Condensators leitend verbinden und die Spannungsdifferenz derselben bestimmen zu können, communicirten sie durch Kupferdrähte mit Quecksilbergruben, welche in einer quadratischen Ebonitplatte (Fig. 3a) gebohrt waren. Der Buchstabe, welchen jedes Näpfchen trägt, ist derjenige des Aluminiumdrahtes der Glasröhre, mit welchem er leitend verbunden war. Die Näpfchen *m* und *n* communiciren durch Kupferdrähte und die Säule JcLösung mit den Näpfchen *a* und *b* der beschriebenen Wippe (Fig. 2). Um die Spannungen zweier der sieben Aluminiumdrähte den Belegen des Condensators mitzutheilen, brauchten blos ihre Quecksilbergruben durch zwei Kupferdrähte, von welchen jeder an einem

1) Die Glasgefässe, welche in dieser Mittheilung beschrieben werden, stammen aus der Werkstätte von Fr. Müller (Dr. Geissler's Nachfolger) in Bonn.

Ebonitstücke befestigt war, mit den Näpfchen *m* und *n* verbunden zu werden. Neben der Gasstrecke mit den Electroden *ac* war eine Säule Jodcadmiumlösung von 17 mm Durchmesser in den Schliessungsbogen der Tauchbatterie aufgenommen. Eine Länge derselben von 100 mm besass einen Widerstand von ungefähr 129 000 S.-E. Dadurch, dass man die Zahl der galvanischen Elemente und die Länge der Widerstandssäule variierte, entstanden stetige Ströme in der Gasstrecke, deren Intensitäten bis zum Verhältniss von 1:46 gesteigert wurden.

Tabelle II.

Spannkraft des Stickstoffes 0,6 mm.

Nr. des Versuches	1.	2.	3.	4.
Zahl der Elemente	500	500	500	600
Länge in mm der JCd-Lösung (17 mm)	708	200	100	100
Abl. des Galv. II abgezweigt, von 2 × 14 cm Rheost.)	6	20	32—31	79—77
Mittlere Stromstärke i. 10 ⁶ (A.-E.)	244	814	1282	3175
Erster Ausschlag des Galv. I von der Ladung des Condensators.				
1. durch die Spannungsdiff. <i>ac</i> (Electr.)	133	132	133,5	141,5
2. " " " <i>ab</i>	22	22,5	22	21,5
3. " " " <i>bd</i>	14	13	13	12
4. " " " <i>de</i>	13	13	13	14
5. " " " <i>ae</i>	52	50	49	47
6. " " " <i>fg</i>	—	2,25	3	4

Nr. des Versuches	5.	6.	7.	8.
Zahl der Elemente	700	800	900	1000
Länge in mm der JCd-Lösung (17 mm)	100	100	100	100
Abl. des Galv. II abgezweigt, von 2 × 14 cm Rheost.)	128—127	177—167	217—215	280—270
Mittlere Stromstärke i. 10 ⁶ (A.-E.)	5189	7000	8791	11192
Erster Ausschlag des Galv. I von der Ladung des Condensators				
1. durch die Spannungsdiff. <i>ac</i> (Electr.)	150	157	165	173
2. " " " <i>ab</i>	21	21	21	21
3. " " " <i>bd</i>	12,5	12	12	12,25
4. " " " <i>de</i>	14	13,5	12	12,5
5. " " " <i>ae</i>	47	47	47	47
6. " " " <i>fg</i>	3,75	4	3,25	3

Das Galvanometer II, dessen Draht von 2×14 cm Rheost. abzweigte, mass die Stromstärken. Die Tabelle II (p. 727) gibt die gewonnenen Zahlen übersichtlich wieder.

Zur Erläuterung der Tabelle mögen die folgenden Bemerkungen dienen. Die aufgeführten Zahlen sind directe Ergebnisse des Versuches. Es sind keine Mittelzahlen, da jeder Versuch nur einmal angestellt wurde. Die Dauer des Stromes während desselben war ungefähr 5 Minuten. Wären die von mir benutzten Galvanometer mit stärkerer Dämpfung ausgestattet gewesen, so würde eine kürzere Zeit genügt haben. Die Aenderung, welche die Stromstärke während jener Dauer erleidet, ist in der Tabelle jedesmal angegeben. Bei der Umrechnung in Ampère-Einheiten wurde der Mittelwerth benutzt.

Im Versuche Nr. 1 erfolgte der Durchgang des Stromes nicht von selbst, sondern bedurfte der Hülfe des Funkens der Doppelflasche. Es bedeckte zuerst einige Augenblicke das blaue Glimmlicht die ganze Oberfläche des negativen Drahtes (7 cm), und das positive Licht reichte nur bis zum Drahte *e*, sodass hier schon der dunkle Raum begann. Dieser Zustand, dem eine grössere Ablenkung des Galvanometers II entsprach, dauerte nur kurze Zeit. Das Glimmlicht verkürzte sich auf die Länge von ungefähr $1\frac{1}{2}$ cm, während das positive Licht sich bis zum Drahte *f* ausdehnte. Dieser Zustand war beständig, und ihm gehören die Zahlen der Tabelle an.

Bei den anderen Stromintensitäten endigte das positive Licht stets vor dem Drahte *f*. Mit der Zunahme der Stromstärke wuchs selbstverständlich Licht- und Wärmeentwicklung. Im Versuche Nr. 2 bedeckte das Glimmlicht etwa 6 cm und von Nr. 3 an die ganze Oberfläche der Kathode. Beide Ströme Nr. 2 und 3 und ebenso Nr. 4 mussten noch durch den Funken eingeleitet werden. Als die Zahl der Elemente 700 geworden, fand der Durchgang von selbst statt.

In den drei ersten Versuchen hatte das Glimmlicht dieselbe Dicke. Von Nr. 4 an, wo die Kathode demselben keine weitere Ausdehnung gestattete, wuchs es immer mehr mit der Zunahme der Stromstärke in der Dicke und fluthete in den

Versuchen Nr. 7 und 8 durch den ganzen Raum zwischen Kathode und Glaswand. Gleichzeitig vergrösserte sich die Spannungsdifferenz der Electroden *ac*, welche in den drei ersten Versuchen so gut wie constant geblieben war.

Wie die Zahlen der Tabelle lehren, wachsen mit der Stromstärke jetzt aber nur die Spannungsdifferenzen der Electroden *ac*; diejenigen der verschiedenen Strecken des positiven Lichtes bleiben so gut wie constant. Die Spannungsdifferenz der Strecke *ae* ist stets nahezu die Summe derjenigen von *ab*, *bd*, *de*.

Die Strecken *bd* und *de*, welche in der Länge fast gleich waren, haben auch nahezu gleiche Spannungsdifferenzen, während die Strecke *ab*, welche den positiven Metalldraht *a* mit seinem Lichte enthält, obgleich sie an Länge kleiner ist, eine grössere Spannungsdifferenz besitzt. Die Drähte *fg* lagen in allen Versuchen im sogenannten dunklen Raume, der sich vor dem negativen Glimmlicht findet. Die Gastheilchen zwischen denselben blieben stets dunkel. Diesem Zustande in der Strecke *fg* entsprach bei gleicher Länge eine drei- bis viermal kleinere Spannungsdifferenz, wie den leuchtenden *bd* und *de* zukommt.

In allen Versuchen blieb die Röhre durch einen Hahn geschlossen. Das Gas derselben zeigte am Schlusse dieselbe Spannkraft, wie am Anfange. Die Kathode hatte nicht merklich occludirte Gase abgegeben; sie war vorher schon oft für andere Ströme benutzt worden.

29. Das Verhalten der Gasstrecke, welche den sogenannten positiven Theil des Stromes bildet, tritt deutlich in der Tabelle hervor. Während bei einem metallischen und electrolytischen Leiter die Spannungsdifferenz zweier Querschnitte proportional mit der Stromstärke wächst, bleibt sie in dem Gase, wenn seine Dichte keine Aenderung erfährt, constant. Wollte man für den positiven Theil der Gasstrecke bei den verschiedenen Stromstärken die Länge eines Drahtes substituiren, ohne dass die Intensität des Stromes eine Aenderung erfährt, so müsste dieselbe letzterer umgekehrt proportional genommen werden.

Wir können daher auch sagen: Das Leitungsver-

mögen der positiven Gasstrecke nimmt proportional der Stromstärke zu, wenn seine Dichte un geändert bleibt.

Die Spannungsdifferenz der Electroden *ac* zeigt diese Constanz nicht. Da dieselbe aus der Summe der Spannungen aller Querschnitte sich zusammensetzt, da ferner diejenigen im positiven Theile unverändert bleiben, so kommen die für die Electroden *ac* gefundenen Verschiedenheiten bloß auf Rechnung des negativen Glimmlichtes. Wir können erst später näher hierauf eingehen, wenn wir in den §§ 5, 6, 7 ein grösseres Versuchsmaterial über das negative Glimmlicht gesammelt haben.

Es verdienen noch die Veränderungen, welche das positive Licht in der Umgebung der Drähte *b*, *d*, *e* in dem Augenblick erfährt, wo letztere mit den Belegen des Condensators verbunden werden, erwähnt zu werden. Dann zeigt sich nämlich an dem Drahte, welcher für den Strom nach dem Condensator als Kathode dient, eine dunkle Schicht, wie beim Glimmlicht; das helle positive Licht wird scheinbar abgestossen. Sowie die Ladung des Condensators vollzogen ist, tritt das positive Licht zurück und nimmt das gewöhnliche Ansehen wieder an.

30. Die Spannungsdifferenz derselben Strecke des positiven Theiles der Strombahn nimmt mit der Dichte des Gases stetig ab. Um dies festzustellen, wurde die Spannkraft des Stickstoffes in der Glasröhre, Fig. 3, auf 0,2 mm erniedrigt. Die Tabelle III (p. 731) enthält die gefundenen Zahlen.

Die Tabelle bedarf zum Verständniss nach den eingehenden Erörterungen der vorigen nur weniger Bemerkungen. Solange die Zahl der Elemente unter 500 blieb, musste der Durchgang des Stromes durch den Funken der Doppelflasche eingeleitet werden. Das positive Licht reichte in allen Versuchen nahe bis an den Draht *f*. Nur beim stärksten Strom (Nr. 6) endigte es schon in der Mitte von *ef*. Das negative Glimmlicht bedeckte schon in Nr. 2 die ganze Kathode und wächst von da an mit der Stromstärke in der Dicke. Es fluthete in Nr. 4 bereits bis zur Glaswand und reichte in

Nr.
Spa

Nr. des V
Zahl der
Länge in
Durchm
Zahl des
mittlere
ster A
Ladung
1. durch

2. "
3. "
4. "
5. "
6. "

suc
nah
den
ab,
zieh

wei
Fig
und
tho
Ver
das
sehr
wel
die
sch
spä

Kett

Nr. 6 bis zur Mitte von *gf*. Die gleichzeitige Zunahme der Spannungsdifferenz der Electroden *ac* tritt deutlich hervor.

Tabelle III.

Spannkraft des Stickstoffes 0,2 mm.

Nr. des Versuches	1.	2.	3.	4.	5.	6.
Zahl der Elemente	360	400	500	500	600	800
Länge in mm der JCd-Lösung (17 mm Durchm.)	708	708	708	100	100	100
Zahl des Galv. II (von 2 x 14 cm Rheost.)	5	10,5-10	20	58-56	90-87	155-135
Mittlere Stromstärke i. 10 ⁶ (A.-E.)	203	418	814	2320	3602	5900
Gröſſter Ausschlag des Galv. I von der Ladung des Condensators						
1. durch die Spannungsdiff. <i>ac</i> (Electr.)	94,5	96	101	123,5	138,5	167,5
2. " " " <i>ab</i>	13,5	14	14	13	14	13
3. " " " <i>bd</i>	4	4	4,75	4,5	4	4
4. " " " <i>de</i>	4	4	4	4,25	4	4
5. " " " <i>ae</i>	—	25	25	24	23	22
6. " " " <i>fg</i>	1,5	1	1	unbestimmbar		

Das Gas war dreimal dünner, wie in der vorigen Versuchsreihe. Dieser Abnahme in der Dichte entspricht eine nahezu proportionale Abnahme der Spannungsdifferenz auf den Strecken *bd*, *de* des positiven Lichtes. Für die Strecke *ab*, welche das Metall der Anode enthält, besteht diese Beziehung nicht. Hier bleibt die Spannungsdifferenz grösser.

31. Um das Verhalten des positiven Lichtes bei noch weiterer Abnahme der Gasdichte zu verfolgen, war die Röhre Fig. 3 nicht geeignet. Der Zwischenraum zwischen Kathode und Glaswand ist nämlich in derselben zu klein und die Kathode zu kurz. Die Spannungsdifferenz wird hier bei grösseren Verdünnungen für das negative Glimmlicht so bedeutend, dass Unstetigkeit des Stromes eintritt, und Gegenströme in sehr störender Weise sich geltend machen. Bei den Messungen, welche in § 9 meiner vorigen Mittheilung aufgeführt sind, waren die benutzten Röhren mit diesem Fehler bezüglich der Beschaffenheit der Kathode behaftet. Ich habe die Zahlen daher später, weil sie zum Theil unrichtig waren, zurückgenommen.¹⁾

1) Hittorf, Wied. Ann. 8. p. 671. 1879.

In noch höherem Grade, wie bei Benutzung der galvanischen Kette, machen sich diese Gegenströme, auf welche schon Plücker auf-

Es wurde die Röhre gegen eine andere (Fig. 4) vertauscht, welche aus zwei verschieden weiten Theilen bestand. Der für das positive Licht bestimmte hatte den Durchmesser 4 cm, während derjenige, welcher die Kathode enthielt, 12 cm weit war. In der Axe liegende, eingeschmolzene Platindrähte dienten hier als Electroden; die negative war 15 cm, die positive 3 cm lang. Es waren nur zwei Platindrähte (*b d*) als Sonden senkrecht gegen die Axe für die Untersuchung des positiven Lichtes eingeschmolzen.

War dieses grosse Glasgefäss an meiner Quecksilberpumpe befestigt, so sank die Spannkraft des Gases, welches in demselben und in den bis zum Haupthahne der Pumpe reichenden Verbindungsröhren enthalten war, nachdem es in das durch Herablassen des Quecksilbers entstandene Vacuum durch Oeffnung jenes Hahnes sich ausgedehnt hatte, jedesmal im Verhältniss von 1:0,7103. Durch zweimaliges Herablassen wurden Spannkraft und Dichte des Gases nahezu auf die Hälfte gebracht ($0,7103^2 = 0,5045$). Solange die Quecksilbersäule des Manometers eine directe Bestimmung der Spannkraft mit dem Kathetometer gestattete, wurde sie gemacht. Die noch kleineren benutzten Spannkraft wurden aber aus jenem Verhältniss berechnet. Es sind die so bestimmten Spannkraft als unsicher durch ein Fragezeichen unterschieden. Es werden nämlich aus dem negativen Drahte und von der Oberfläche des Glases Gastheilchen vom Strome frei gemacht und lassen die Voraussetzung, welche der Rechnung zu Grunde liegt, nicht bestehen. Man erkennt diese Gase auch an der Aenderung der Farbe, mit welcher der Inhalt der Röhre bei den grössten Verdünnungen leuchtet. Statt des gelbrothen positiven und des blauen negativen Lichtes des Stickstoffes tritt dann weisses Licht auf, welches neben Linien des ersten Spectrums des NN solche von HH, CO und Hg zeigt.

merksam gemacht hat, geltend, wenn man bei den grossen Verdünnungen, welche die Quecksilberpumpe gestattet, den Inductionsstrom des Ruhmkorffschen Apparates, der so beträchtliche Spannungsdifferenzen erzeugen kann, benutzt. Meine Mitarbeiter, die sich dieser Electricitätsquelle allein bedienen, sind dadurch vielfach getäuscht und zu unhaltbaren Hypothesen veranlasst worden.

Tabelle IV.

Nr. des Versuches	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.	10.	11.	12.
Spannkraft des Stickstoffes in mm	0,700	0,35	0,175	0,088	0,044	0,022	0,011?	0,0055?	0,0029?	0,0014?	0,0007?	0,00035?
Zahl der Elemente	600	600	600	600	600	600	600	600	800	1000	1200	2200
Länge in mm der JCl-Lösung (17 mm weit)	100	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200	400
Abl. des Galv. II (von 2 × 14 cm Rh. abgez.)	72—69	52—50	45—43	35—32	23—22	12	8	0	15	0	20	0
Mittl. Stromstärke i. 10 ^{se} (in Ampère-Einheiten)	2870	2076	1791	1360	916	488	326	—	610	—	814	—
Erster Ausschl. d. Galv. I von der Lad. des Cond.	151	140	145	157	168	178	184	—	242	—	352	—
1. $\left\{ \begin{array}{l} \text{Spannungs-} \\ \text{differenz} \end{array} \right. \begin{array}{l} ac \text{ (Elect.)} \\ ab \end{array}$	21	15	12	9,5	8	7	7	—	7	—	8,5	—
2. $\left\{ \begin{array}{l} \text{Spannungs-} \\ \text{differenz} \end{array} \right. \begin{array}{l} bd \\ cd \end{array}$	30	19	12	8	5	4,25	4	—	4	—	2,5	—
3. $\left\{ \begin{array}{l} \text{Spannungs-} \\ \text{differenz} \end{array} \right. \begin{array}{l} ad \\ cd \end{array}$	51	34	24	17,5	13	11,25	11	—	12	—	11,5	—
4. $\left\{ \begin{array}{l} \text{Spannungs-} \\ \text{differenz} \end{array} \right. \begin{array}{l} ad \\ cd \end{array}$	51	34	24	17,5	13	11,25	11	—	12	—	11,5	—

Die Tabelle IV vereinigt die mit dieser Röhre gewonnenen Zahlen. In jedem Versuche wurde die Dichte des Gases durch zweimaliges Herablassen des Quecksilbers nahezu auf die Hälfte derjenigen, die im vorangehenden bestanden hatte, gebracht.

Im Versuche Nr. 1 war die Dichte des Stickstoffes wenig grösser, wie bei den Bestimmungen der Tabelle II. Die Spannungsdifferenz der in das positive Licht tauchenden Drähte bd beträgt 30; da sie den Abstand 80 mm voneinander hatten, so würde für eine Strecke 43,3 mm, wie sie in der Röhre der Tabelle II bestand, die Spannungsdifferenz 16,3 gewesen sein. In den fünf ersten Versuchen erfolgte der Durchgang des galvanischen Stromes von selbst; in den anderen musste er durch den Funken der Doppelflasche eingeleitet werden.

Die Kathode war in allen Versuchen ganz mit Glimmlicht umgeben, das schon in Nr. 4 durch den ganzen Radius der weiten Röhre bis zur Glaswand fluthete. Bei den grösseren Verdünnungen hatte die Röhre das Ansehen, welches in der Figur 4_a skizzirt ist, in der die heller leuchtenden Theile durch Schraffirung von den weniger hellen unterschieden sind. Der positive Theil zeigte eine regelmässige Aufeinanderfolge von helleren und weniger hellen Schichten, deren Zahl sich mit der Verdünnung verminderte, indem die Länge jeder einzelnen Schicht wuchs. Bei den äussersten Verdünnungen war hier Schichtung nicht mehr vorhanden.

Aus den Zahlen der Tabelle IV ergibt sich das interessante Resultat, dass die Spannungsdifferenz der Querschnitte bd des positiven Lichtes mit der Dichte des Gases zwar abnimmt, aber langsamer, als letztere, und einem Grenzwerthe sich zu nähern scheint. Die Spannungsdifferenz der Strecke ab , welche das Metall der Anode enthält, hat schon in Nr. 5 ihren kleinsten Werth erreicht. Die Spannungsdifferenz der Drähte ad ist wieder stets die Summe von ab und bd . Die Spannungsdifferenz der Electroden ac nimmt rasch mit der Verdünnung zu, da die Kathode schon im Versuche Nr. 1 ganz mit Glimmlicht bedeckt ist und keine weitere Ausdehnung demselben gestattet. Zuletzt genügte

die electromotorische Kraft meiner sämtlichen Elemente nicht mehr, um den vom Funken eingeleiteten Durchgang der Electricität fortzusetzen.

32. Würde man die Röhre um die Kathode noch weiter, die Kathode selbst noch länger nehmen, so würde der stetige Durchgang des Stromes, wie § 6 zeigen wird, mit meiner Elementenzahl noch bei grösserer Verdünnung erreichbar sein. Um in dieser Art die Versuche noch weiter auszu dehnen, müsste man aber auch, sollen dieselben nicht zu zeitraubend werden, dem Behälter der Quecksilberpumpe einen entsprechend grösseren Inhalt geben. Ich erwarte aber von einer solchen Fortsetzung dieser Versuche kein wesentlich anderes Resultat, als in der Tabelle IV enthalten ist. Die Spannungsdifferenz der leuchtenden positiven Strombahn kann sich nicht bis ins Unendliche mit fortschreiten der Verdünnung vermindern, sie muss einen Minimalwerth in diesen Versuchen schon deshalb erreichen, weil kein Mittel bekannt ist, um den Dampf des Quecksilbers aus der Röhre auszuschliessen. Wie bereits in meiner ersten Mittheilung (p. 31) ausgesprochen wurde, sind wir von der Herstellung eines absoluten Vacuums noch weit entfernt. Das Spectrum des electrischen Lichtes, welches die verdünntesten Röhren liefern, lehrt, dass dasselbe der Phosphorescenz der Gase NN, HH, CO, Hg entstammt. Diese bleiben daher noch immer die alleinigen Träger des Stromes und ich glaube nicht, dass wir berechtigt sind, mit Edlund hier dem hypothetischen Aether die Fortpflanzung des Stromes zu übertragen. Da wir im Versuche höchstens einen nur mit Quecksilberdampf gefüllten Raum gewinnen, so können wir nicht entscheiden, wie sich das absolute Vacuum gegen die Electricität verhält.

Dasselbe suchte einst H. Davy¹⁾ durch Substitution eines schwerflüchtigen und leichtflüssigen Metalles, des Zinns anstatt des Quecksilbers, zu erreichen. Er erhielt aber in Röhren mit ausgekochtem Quecksilber grössere Verdünnungen, wie in denjenigen mit Zinn. Die Ursache erkannte er richtig in der Luft, welche das Metall stets occludirt und beim Erwärmen theilweise abgibt.

1) H. Davy, Phil. Trans. 1822. p. 64.

33. Die Bestimmungen der Tabelle IV sind ganz im Einklange mit dem Resultate, zu welchem ich § 3 meiner ersten Mittheilung bei Benutzung des Inductionsstromes gelangte. Die grossen Spannungen, welche bei den äussersten Verdünnungen die Electricität besitzen muss, damit der Durchgang durch engere Röhren erfolgt, sind allein durch die Verhältnisse des negativen Glimmlichtes bedingt. Für die Bildung des positiven Lichtes wird ein um so kleinerer Bruchtheil der gesammten Spannungsdifferenz verwendet, je weniger dicht das Gas ist. Die Spannungsdifferenz der 12 cm langen leuchtenden Strecke *ad*, welche dem Condensator die Ladung 10,5 gemäss Tabelle IV zuletzt ertheilte, besitzen, wie Nr. 15 lehrt, 32 Elemente meiner Tauchbatterie. Wir werden § 8 finden, dass wirklich eine solche Zahl von Elementen in dieser verdünnten Strecke einen stetigen Strom und Leuchten des Gases gibt, wenn wir das Hinderniss an der Kathode zu entfernen gelernt haben.

34. Führt man die Bestimmungen, welche die Tabellen II und III enthalten, bei grösseren Dichten der Gase in der $5\frac{1}{2}$ cm weiten cylindrischen Röhre (Fig. 3) aus, so begegnet man Verhältnissen, welche jene Constanz der Spannungsdifferenz auf der positiven Bahn verhindern. Es wird nämlich dann der Zustand der Gastheilchen mit der Stärke des benutzten Stromes ein wesentlich anderer. Dieselbe Gasstrecke bleibt bei schwachem Strome dunkel und wird erst bei stärkerem leuchtend. Im ersteren Falle nimmt sie aber eine beträchtlich kleinere Spannungsdifferenz in Anspruch, wie in letzterem. Diese wichtige Thatsache ist uns schon bei der Strecke *fg*, die stets im sogenannten dunklen Raume lag, begegnet. Je grösser die Gasdichte und je weiter die Röhre, desto mehr variirt mit der Stromstärke die Ausdehnung dieses dunklen Raumes oder, was auf dasselbe hinauskommt, die Länge des positiven Lichtes, welches stets an der Anode beginnt. Die ganze Strecke, welche zwischen den Electroden liegt, kann bei hinreichend schwachem Strome dunkel bleiben, indem blos auf der Oberfläche der Anode positives Licht und um die Kathode Glimmlicht sich zeigen. Lässt man dann die Stromstärke wachsen, so dehnt sich das positive Licht von

der Anode weiter aus und füllt, je grösser erstere wird, eine desto längere Strecke der Röhre aus. Der dunkle Raum wird daher in demselben Maasse kleiner. Er verschwindet zuletzt bei genügender Intensität, sodass eine zusammenhängende Lichtmasse den ganzen Zwischenraum der Electroden füllt.

Aenderungen in der Länge des positiven Lichtes treten oft von selbst während der Dauer des Stromes ein und sind stets von Aenderungen der Spannungsdifferenz und der Stromstärke begleitet. Zwei Versuchsreihen mit Stickstoff von 1,5 und 3,95 mm Spannkraft, der in der Röhre Fig. 3 eingeschlossen war, sollen dieses Verhalten näher erläutern.

Tabelle V.

Spannkraft des Stickstoffes 1,5 mm.

Nr. des Versuches	1.	2.	3.	4.	5.	6.
Anzahl der Elemente	700	800	900	900	1000	1200
Länge in mm der JCd-Lös. (17 mm weit)	100	100	100	708	100	100
Widerstand des Galv. II (von 2×14 cm Rheost. abgezweigt)	27	78-100	135-143	32	188-210	365-400
Stromstärke $i \cdot 10^8$ (A.-E.)	1099	3622	5657	1302	8099	15568
Ausschlag des Galv. I von der Ladung des Condensators durch die Spannungsdiff. ac (Electr.)	206,5	210-189	208-198	180	213-197	208-198
" " " ab	34	33	33	38	35	33
" " " bd	28	28	27	29	29	29
" " " de	30	30	29	18	30	28
" " " fg	5	8	9	6	10	8,5

Im Versuche Nr. 1 reichte, nachdem der Funke den Durchgang eingeleitet hatte, der positive Büschel bis in die Mitte der Strecke ef , und das Glimmlicht umgab 3 cm der Kathode.

Im Versuche Nr. 2 hatte zuerst, nachdem der Durchgang durch den Funken veranlasst war, das positive Licht dieselbe Länge, verkürzte sich aber alsdann allmählich bis zum Drahte e . In demselben Grade, als das positive Licht sich verkürzte, dehnte sich das blaue Glimmlicht weiter aus und bedeckte zuletzt die Kathode auf der ganzen Länge (7 cm). Mit dieser Aenderung parallel nahm die Ablenkung des Galvanometers II von 78 mm bis 100 mm stetig zu. Die

Spannungsdifferenz der Electroden *ac*, die anfangs gleich 210 gefunden war, betrug am Schlusse des Versuches bloß 189.

Im Versuche Nr. 4 wurde der Strom der 900 Elemente, der in Nr. 3 das Galvanometer II bis 143 mm abgelenkt hatte, durch Verlängerung der Widerstandssäule auf 708 mm so geschwächt, dass die Ablenkung nur 32 mm betrug. Dadurch erhielt das Glimmlicht, welches in Nr. 3 den ganzen negativen Draht umhüllt hatte, nur die Länge 25 mm und der positive Büschel, der über die Mitte von *ef* sich erstreckt hatte, reichte nun eben über den Draht *d*. Die Strecke *de* wurde grösstentheils dunkel, und ihre Spannungsdifferenz sank auf 18. Der Durchgang des Stromes der 900 Elemente musste in beiden Fällen durch den Funken eingeleitet werden.

In Nr. 5, wo ebenfalls noch die Hülfe des Funkens nöthig war, reichte der positive Büschel anfangs fast bis *f* und verkürzte sich dann bis *e*. Gleichzeitig stieg die Stromstärke von 188 bis 210, und die Spannungsdifferenz der Electroden (*ac*) sank von 213 auf 197. Die Kathode blieb hier stets ganz mit Glimmlicht bedeckt.

Erst bei 1200 Elementen fand der Durchgang von selbst statt. Auch hier reichte das positive Licht anfangs bis *f* und verkürzte sich bis *e*, indem die Ablenkung des Galvanometers zunahm und die Spannungsdifferenz der Electroden abnahm, wie die Tabelle angibt.

36. Noch lehrreicher ist in Bezug auf diese Aenderungen die Versuchsreihe der Tabelle VI. (p. 739).

Der Strom der galvanischen Elemente musste stets durch den Funken eingeleitet werden. In Nr. 1—3 blieb das Gas der Röhre überall dunkel, nur an den Electroden leuchtete es. Die Anode *a* hatte auf der Oberfläche eine dünne Hülle positiven Lichtes. Der negative Draht zeigte blaues Glimmlicht, das in Nr. 1: 1 cm, in Nr. 2: 2 cm, in Nr. 3 etwa 3 cm desselben bedeckte. In Nr. 3 konnte man aber den Anfang einer Büschelbildung an der Anode wahrnehmen.

Infolge dieses Nichtleuchtens ist die Spannungsdifferenz der Strecken *bd*, *de* trotz der grösseren Dichte des Stickstoffes bedeutend kleiner wie in der Tabelle V.

In Nr. 4 reichte der positive Büschel eben über *b*. Da-

her
währ
unve
2 cm

e. des V
hl der F
lage in m
17 mm
d. d. Ga
Rheost.
ittlere St
ster Au
von d. L
durch d.

" "
" "
" "
" "

Die
bd 4

aus.
licht

Die
wie
Anc
war

wel
schr
dur
vern
diffe
die
Aer

her steigt die Spannungsdifferenz der Strecke *bd* auf 25, während diejenige von *de* und *fg*, welche dunkel bleiben, unverändert sind. Das blaue Glimmlicht ist hier ungefähr 2 cm lang.

Tabelle VL

Spannkraft des Stickstoffes 3,95 mm bei der Temp. 12° C.

Nr. des Versuches	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.
Abstand der Elemente	700	700	700	800	900	1000	1200
Abstände in mm der JCd-Lösung (17 mm weit)	390	200	100	100	100	100	100
Abstand d. Galv. II (von 2 x 14 cm Rheost. abgezweigt)	38-34	47-53	57,5-60	60-62	69-70	87	136-150
Mittlere Stromst. $\cdot 10^6$ (A.-E.)	1465	2085	2391	2483	2880	3541	5820
Grösster Ausschlag des Galv. I von d. Ladung des Condens. durch d. Spannungsd. <i>ac</i> (El.)	166-168	175-168	190-188	212-208	238-232	255	292-285
" " " <i>ab</i>	—	—	—	—	63	60	79
" " " <i>bd</i>	16,5	18	18,5	25	43	61	56,5
" " " <i>de</i>	17,5	18	17	18	20	26	62
" " " <i>fg</i>	10	10,5	11,5	12	13	13	12,5

In Nr. 5 erreicht der positive Büschel die Mitte von *bd*. Die Spannungsdifferenz der Strecke *ab* ist 63, diejenige von *bd* 43. Das Glimmlicht bedeckt 2 cm der Kathode.

In Nr. 6 füllt das positive Licht die ganze Strecke *ad* aus. Diejenige von *de* nimmt zu auf 26. Das blaue Glimmlicht war 25 mm lang.

In Nr. 7 reicht der positive Büschel bis zum Drahte *e*. Die Spannungsdifferenz erscheint auf der Strecke *de* grösser, wie auf *bd*. Diejenige der Strecke *ab*, welche das Metall der Anode einschliesst, wird sehr gross. Das blaue Glimmlicht war 35 mm lang.

37. Die Veränderungen im Zustande der Gastheilchen, welche die Constanz der Spannungsdifferenz zweier Querschnitte im positiven Stromtheile verhindern, lassen sich durch genügende Verkleinerung des Durchmessers der Röhre vermeiden. Ueberhaupt wird jene Constanz der Spannungsdifferenz bloss da zu erwarten sein, wo man im Stande ist, die Dichte des Gases an jeder Stelle der Röhre trotz der Aenderung der Stromstärke unverändert zu erhalten. Da

mit der Stromstärke aber Wärmentwicklung und Ausdehnung des Gases variiren, so wird diese Bedingung nur dann bestehen, wenn auf jeden Theil des in der Röhre abgeschlossenen Gasvolumens die nämliche Stromdichte kommt. Man wird also nur eine Röhre, welche überall gleichen Querschnitt hat, nehmen und muss Sorge tragen, dass derselbe gleichmässig an allen Stellen vom Strome durchflossen ist. Aber selbst so wird diese Bedingung im absoluten Sinne nicht erfüllt sein. Denn einmal werden die Gasschichten in der Nähe der Wand und an der Anode stärker abgekühlt, wie diejenigen in der Mitte der Röhre. Sodann findet, was schlimmer ist, in der Glashülle um die Kathode eine viel grössere Wärmeentwicklung statt, wie in denjenigen Theilen, welche mit positivem Lichte phosphoresciren.

38. Hierzu gesellt sich eine andere Schwierigkeit, die besonders störend wird, wenn man mit engen geschlossenen Glasröhren, wie hier nöthig ist, arbeitet, und auf welche ich schon in der vorigen Mittheilung die Aufmerksamkeit gelenkt habe. Die bedeutende Wärme des Glimmlichtes theilt sich nämlich dem Metall der Kathode mit und verändert den Gehalt desselben an occludirten Gasen. Meistens werden occludirte Gase frei, vermehren die Dichte in der Röhre und vermindern die Intensität des Stromes. Die Ablenkung des Galvanometers nimmt dann ununterbrochen ab, und der Strom unterbricht sich nicht selten selbst.

Es kann auch der umgekehrte Verlauf sich einstellen, dass die Kathode neue Gastheilchen occludirt, dadurch die Dichte vermindert und dann eine Zunahme der Stromstärke herbeiführt. Dieser Fall tritt gewöhnlich ein, wenn man die Kathode vorher im Vacuum erhitzt und den grösseren Theil ihrer occludirten Gase ausgetrieben hat. Da diese Verhältnisse mit jedem Wechsel der Stromstärke sich anders gestalten, so ist es nicht möglich, übereinstimmende Resultate zu gewinnen. Nichts hat mir bei dieser Untersuchung so viel Mühe gemacht und dieselbe so verzögert, als die genannte Schwierigkeit.

Vergebens habe ich alle brauchbaren Metalle und leitenden Substanzen als Kathoden durchprobirt. Die edlen,

wie
kry
in d
Arb
einig
und
stall
Aber
Gase
stim
Glüh
dirte

grös
dadu
Volu
lich
ein
dünn
rasch
wan

thod
des
schw
dasje
bei
trete
benut
Strom
halte
eigen

brau
Capi
halt

wie die unedlen, die schwer- wie die leichtschmelzenden, die krystallinischen wie die nicht krystallinischen verhalten sich in dieser Hinsicht gleich. Graham hat in seiner bekannten Arbeit über die Occlusion der Gase nur edle Metalle und einige schwerflüssige, wie Kupfer und Eisen, berücksichtigt und gibt am Schlusse der Abhandlung¹⁾ an, dass die krystallinischen Metalle, wie Antimon, keine Gase enthalten. Aber dies ist nicht richtig. Auch beträgt die Menge der Gase, welche die Metalle occludiren, mehr als Graham bestimmte. Es ist mir nie gelungen, durch noch so langes Glühen im Vacuum ein Metall vollkommen von seinen occludirten Gasen zu befreien.

Dieses Verhalten, welches lange jede Bestimmung bei grösserer Dichte in engen Röhren vereitelte, habe ich zuletzt dadurch einigermaßen unschädlich gemacht, dass ich das Volumen der Kathode gegenüber demjenigen der Röhre möglichst klein wählte. Die Kathode in den engen Röhren bildet ein Platindraht von 0,2 mm Durchmesser. Denselben noch dünner zu wählen, ist unpraktisch, weil dann das Platin zu rasch durch das heisse Glimmlicht auf die umgebende Glaswand als Dampf übergeht.

Bei Benutzung einer solchen geringen Masse für die Kathode tritt die hohe Temperatur in den berührenden Schichten des Glimmlichtes sehr deutlich hervor, indem schon bei schwachen Strömen das Platin zum Glühen kommt, während dasjenige der Anode die Temperatur wenig ändert. Selbst bei dieser kleinen Kathode macht das aus derselben austretende Gas noch Störungen, insbesondere wenn sie zuerst benutzt wird. Ich pflege sie einige Zeit durch den stärksten Strom, den ich anzuwenden beabsichtige, glühend zu erhalten, entferne die Gase durch die Pumpe und fülle für den eigentlichen Versuch das Röhrchen mit frischem Stickstoff.

39. Die Röhrchen, welche ich für dichtere Gase gebraucht habe, besaßen die Einrichtung Fig. 5. Durch ein Capillarrohr und einen Dreiweghahn (*D*) liess sich ihr Inhalt mit der Quecksilberpumpe und einem Barometer *B* in

1) Graham, Pogg. Ann. 129, p. 576. 1866.

Verbindung setzen, sowie in sich abschliessen. Das Barometer controlirte, ob die Spannkraft des Gases im Röhrchen durch den Strom eine Aenderung erfahren hatte.

In das senkrechte Capillarrohr war ein 0,2 mm dicker Platindraht (*a*) als Anode eingekittet. Der ebenso dünne negative Draht *c* wurde von einem dicken Silberdrahte (*γ*) gehalten, der eine dickwandige Glasröhre ausfüllte. Silberdraht und dickwandige Glasröhre waren mit feinem Siegelack eingekittet und wurden durch Wasser in dem Gefässe (*δ*) kalt gehalten. Damit das heisse Glimmlicht nicht mit dem Glase in Berührung kommen und störenden Natriumdampf bilden konnte, war ein dünnes Scheibchen Speckstein (*s*) eingeschoben. W. Siemens¹⁾ hat bekanntlich zuerst dieses Mineral für electricische Zwecke verwerthet. Es enthält keine Alkalien, lässt sich auf der Drehbank verarbeiten und ist ein sehr schlechter Leiter.

Zwei Paare 0,2 mm dicker Platindrähte *bd* und *fg* waren senkrecht gegen die Axe so eingeschmolzen, dass die inneren Enden jedes Paares nur einen Abstand von 1 mm hatten. Sie dienten hier als Sonden zur Bestimmung der Spannungsdifferenzen der Querschnitte des positiven Lichtes. Eine andere Verwendung werden sie später finden.

In dem Quecksilberbehälter, in welchem das Barometerrohr (*B*) stand, befanden sich noch zwei andere gleich weite Barometerröhren, welche ebenfalls mit der Pumpe communicirten. Von diesen war das eine möglichst leer gepumpt und durch einen Hahn abgeschlossen. Das Quecksilber des anderen stand unter dem Drucke des in der Versuchsröhre und der Pumpe enthaltenen Gases und machte letzteren bestimmbar.

Das Glasröhrchen für die Versuchsreihe, welche Tabelle VII zusammenfasst, hatte folgende Dimensionen: Durchmesser 4,7 mm, Länge der Anode 5 mm, der Kathode 13 mm. Abstände ab: 23 mm, *bf*: 22 mm, *fc*: 45 mm.

Wenige Bemerkungen sind zur Erklärung der Tabelle nöthig. 1200 Elemente bewirkten ohne Hülfe des Funkens den Durchgang des Stromes; die kleinere Zahl bedurfte derselben.

1) W. Siemens, Pogg. Ann. 159. p. 120. 1876.

Tabelle VII.

Spannkraft des Stickstoffes 6,85 mm.

Nr. des Versuches . . .	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.	10.
Zahl der Elemente . . .	1200	1200	1200	1200	1200	1200	1100	1040	1100	1040
Länge in mm der JCd-Lösung (17 mm) . . .	200	300	400	500	600	750	750	750	1480	1480
Abl. des Galv. II (von 2 x 14 cm Rh.) . . .	127—122	93—92	72	60—59	51	43	34	27	21	16
Mittl. Stromstärke $i \cdot 10^6$ in A.-E.	5067	3765	2930	2422	2076	1750	1384	1099	855	651
Erster Ausschl. des Galv I von der Ladung des Condensators										
durch d. Sp.-Diff. bf	48	50	49	47	47	47	48	49	46,5	46
„ „ „ ab		57	57	56	56	56	56	57	53	53
„ „ „ af		104	105	103	103	103	104	105	100	99
„ „ „ ac (El.)	272	255	252	248	245	243	240	238	225	225

Die Kathode war bei allen Stromstärken ganz mit Glimmlicht bedeckt. Infolge davon nimmt die Spannungsdifferenz desselben mit der Intensität des Stromes zu.

Das positive Licht war stets ungeschichtet und reichte bis 12 mm vor dem Glimmlichte. Diese Strecke war dunkler Raum. Die Spannungsdifferenzen der positiven Strecken ab und bf bleiben bei allen Stromstärken so gut wie un geändert; diejenige von ab , welche die Anode enthält, ist wieder bei ungefähr gleicher Länge grösser. Die Spannungsdifferenz der Strecke af ist die Summe derjenigen von ab und bf .

§ 5. Verhalten des negativen Glimmlichtes der Gase von geringer Dichte.

40. In den Bemerkungen zu den Versuchsreihen der Tabellen II, III, VII wurde bereits die Thatsache hervorgehoben, dass das negative Glimmlicht bei der Zunahme der Stromstärke sich stetig über eine grössere Fläche der Kathode ausdehnt. Solange ihm dies möglich ist, bleibt seine Dicke, wie seine Spannungsdifferenz so gut wie unverändert. Sobald jedoch die ganze Kathode damit bedeckt ist,

fluthet es mit wachsender Stromstärke geradlinig weiter, und gleichzeitig steigt seine Spannungsdifferenz.

Um dieses Verhalten des negativen Lichtes, welches so sehr von demjenigen des positiven abweicht, eingehender zu verfolgen, wurden zwei cylindrische Glasröhren (Fig. 6) von gleichem Durchmesser (6 cm), aber sehr verschiedener Länge gleichzeitig an der Quecksilberpumpe so befestigt, dass ihre Axen senkrecht standen. Die längere Röhre (I) hatte in ihrer Axe als Kathode einen 2 mm dicken, 48 cm langen Aluminiumdraht, dessen inneres Ende durch einen Ring von Glas, in welchen ein seitwärts eingekitteter Glasstab endigte, ging und dem so eine feste Lage gegeben war. Um die Berührung des heissen Glimmlichtes mit dem Glase und die Bildung von störendem Natriumdampfe daselbst zu verhindern, war zwischen dem Glasringe über dem Drahte eine dünne Hülse von Speckstein (*m*) von 1 cm Länge geschoben. Die beschriebene Kathode (*c*) trennte ein kleiner Abstand (2 cm) von einem gleichdicken Aluminiumdrahte (*a*), der 2 cm lang war und als Anode diente. In der kurzen Röhre (II) ragte der negative Aluminiumdraht von gleicher Dicke nur 6 mm aus der Specksteinplatte und der Glasröhre, welche ihn sonst überall bedeckten. Die Anode und ihr Abstand von der Kathode waren ganz wie in der langen Röhre. Es lagen also zwei in allen Beziehungen gleiche Behälter vor, die nur durch die sehr verschiedene Länge ihrer Kathoden von einander abwichen. Damit die Erwärmung, welche das Glimmlicht stärkerer Ströme bewirkte, die Siegelackkittungen der Kathode nicht schmelzen konnte, waren dieselben von einem Gefäss mit Wasser umgeben.

In den Schliessungsbogen, welcher dieselbe Zahl galvanischer Elemente und dieselbe Länge der Widerstandssäule enthielt, wurde abwechselnd eine der beiden Röhren eingeschaltet. Für jede Röhre stellte ich die Stromintensität durch die Ablenkung des Galvanometers II, die Spannungsdifferenz der Electroden durch die Ladung des Condensators und endlich die Beschaffenheit des Glimmlichtes fest.

Die gewonnenen Resultate sind wieder in Tabellen übersichtlich zusammengestellt.

Tabelle VIII.

Spannkraft des Stickstoffes 4,4 cm. Temp. 15,3° C.

Nr. des Versuches . .	1.		2.		3.	
Zahl der Elemente . .	220		300		400	
Länge in mm d. JCd-Lös. (17 mm weit)	100		50		50	
Röhre	I	II	I	II	I	II
Abl. des Galv. II (von 2×14 cm Rh. abgez.)	20	23,5	118	97	222	172-177
Mittl. Stromst. i. 10° in A.-E.	814	956	4803	3948	9035	7102
Erster Ausschl. d. Galv. I durch den Condens. Spannungsd. d. Electr.	61	59	64.65	69.70	72.73	85.84
Länge des Glimml. in cm	0,3	0,3	1,5	0,6	1,5	0,6

Nr. des Versuches . .	4.		5.		6.	
Zahl der Elemente . .	600		600		800	
Länge in mm d. JCd-Lös. (17 mm weit)	50		25		25	
Röhre	I	II	I	II	I	II
Abl. des Galv. II (von 2×4 cm Rh. abgez.)	215	115-125	v. 2×3 cm Rh. abgez.	245-240	97-100	335-330
Mittl. Stromst. i. 16° in A.-E.	27305	15240		52622	21374	72152
Erster Ausschl. d. Galv. I durch den Condens. Spannungsd. d. Electr.	66.64	115.105		63.65	127.123	63.64
Länge des Glimml. in cm	15+1,5	0,6		20+1,5	0,6	23+1,5

In den Versuchen Nr. 1 und 2 musste der Durchgang des Stromes durch den Funken der Doppelflasche eingeleitet werden. In den anderen erfolgte er von selbst.

Nr. 1 lehrt, dass die beiden Aluminiumdrähte, welche die Kathoden abgaben, obgleich sie aus demselben Drahtstücke genommen waren, nicht ganz gleichartig sind. Diejenige der kurzen Röhre war etwas günstiger für die Bildung des Glimmlichtes.

Dieser Vortheil geht schon in Nr. 2 verloren; hier bedeckte das Glimmlicht auf der langen Kathode das Ende derselben, so weit es aus der Specksteinhülse hervortritt

(1,5 cm). Die kurze Kathode (0,6 cm) gestattet diese Ausdehnung nicht. Das Glimmlicht fluthet von derselben weiter ab und nimmt eine grössere Spannungsdifferenz in Anspruch. Die Stromstärke ist infolge dessen kleiner.

Nr. 3 ist von Interesse dadurch, dass hier die Specksteinhülse die Verlängerung des Glimmlichtes der langen Kathode verhinderte und auf die nämliche Fläche (1,5 mm) beschränkte. Dadurch wird die Zunahme der Spannungsdifferenz von 64,5 auf 72,5 bedingt.

Von Nr. 4 an ist die Specksteinhülse für die Ausdehnung des Glimmlichtes auf der langen Kathode kein Hinderniss mehr. Die Spannungsdifferenz sinkt zurück auf die frühere Grösse und erhält sich so gut wie constant. Wird die Tauchbatterie herabgelassen, so erscheint das Glimmlicht zuerst nur auf dem aus der Hülse hervortretenden Ende, tritt aber im nächsten Augenblicke oberhalb des Specksteins auf und wächst rasch auf diejenige Länge, welche für die benutzten Verhältnisse des Schliessungsbogens constant bleibt. Seine Dicke bleibt unverändert. Auf der kurzen Kathode fluthet dagegen das Glimmlicht, dem eine grössere Fläche einzunehmen versagt ist, immer weiter vom Drahte ab. Seine Dicke ist in Nr. 4 schon 1 cm. Indem es eine stetig wachsende Spannungsdifferenz in Anspruch nimmt, wird der Unterschied der Stromstärken in den beiden Röhren immer grösser.

In Nr. 1 bis 4 war positives Licht nur auf der Oberfläche der Anode, der Zwischenraum der Electroden blieb dunkel. Von Nr. 5 an füllt er sich mit schwachem Lichte.

In Nr. 6 strahlt das Glimmlicht der kurzen Kathode durch den ganzen Zwischenraum bis zur Glaswand. Seine Temperatur ist so hoch, dass der Draht in wenigen Augenblicken zu einer glühenden Kugel schmolz. Es konnte nur eben die Ladung des Condensators bestimmt werden.

Ueberblicken wir die ganze Tabelle, so ergibt sie, dass das Glimmlicht auf der langen Kathode, welche seine Ausdehnung gestattet, bei Stromstärken, die bis zum 90fachen wachsen, sowohl bezüglich der Dicke und Temperatur, wie seiner Spannungsdifferenz unverändert bleibt. Dagegen steigt die Spannungsdifferenz des Glimmlichtes, welches auf der kurzen Kathode

dieselbe Fläche einnimmt, von 59 bis 140. Dieser Zunahme geht parallel eine Zunahme in der Dicke und Temperatur.

Die Unterschiede werden selbstverständlich im Versuche um so grösser, je kleiner die freie Oberfläche der einen Kathode genommen wird. In meiner ersten Mittheilung hatte ich sie auf den Querschnitt des Drahtes beschränkt. Ich habe diese Anordnung hier nicht gewählt, weil sonst die Zahl der mir zur Verfügung stehenden Elemente bei den grösseren Verdünnungen zur Strombildung nicht genügt hätte.

41. In der Röhre mit der langen Kathode wurde noch das Verhalten bei schwächeren Strömen festgestellt. Die andere Röhre würde dasselbe ergeben haben, da das Glimmlicht jetzt nur das letzte Ende des negativen Drahtes bedeckt.

Tabelle VIII_a.

Spannkraft des Stickstoffes 4,4 mm.

Nr. des Versuches	1.		2.	3.	4.	5.
Zahl der Elemente	300		400	600	600	600
Länge in mm d. JCd-Lös. (17 mm weit)	720	(4 mm weit)	160	160	300	400
Abl. des Galv. II (von 2 × 14 Rh.)	12,5		5,5	13	6	2
Stromstärke $i \cdot 10^6$ in A.-E. . .	509		224	529	244	81
Erster Ausschl. des Galv. I durch den Condens. (Spannungsdiff. d. Electroden)	52		—	53	—	unstetig

In Nr. 1 erfolgte der Durchgang nur mit Hülfe des Funkens. Um einen grösseren Widerstand in der Strombahn zu erhalten, wurde von Nr. 2 an die Säule der Jodcadmiumlösung von 17 mm Durchmesser durch eine solche von 4 mm ersetzt. Als ihre Länge in Nr. 2 bei 400 Elementen 160 mm war, blieb der Strom nur stetig und das Telephon still, wenn der Condensator abgehängt war. Selbst wenn die Widerstandssäule (*J* Fig. 2) in der Leitung zum Condensator die grösste Länge hatte, welche zur Verfügung stand (700 mm), blieb letzterer nicht mehr geladen. Die Stromstärke 0,000 224 A.-E. liegt nämlich dem Grenzwerte, bei welchem der Durchgang unstetig wird, ganz nahe. Die Spannungsdifferenz der Electroden konnte daher nicht be-

stimmt werden. Die Zahl der Elemente wurde auf 600 vermehrt. Hier blieb der Condensator noch geladen, wenn eine Säule der Jodcadmiumlösung (*J* Fig. 2) in die Verbindung seiner Belege mit den Electroden aufgenommen war. Als aber in Nr. 4 die 4 mm weite Jodcadmiumlösung auf 300 mm verlängert wurde und die Ablenkung des Galvanometers II wieder auf 6 mm kam, liess sich wie in Nr. 2 die Ladung des Condensators nicht mehr bestimmen, da er sich stets entlud.

Wurde endlich in Nr. 5 die 4 mm weite im Schliessungsbogen befindliche Jodcadmiumlösung über 400 mm verlängert, so sank die Ablenkung des Galvanometers II plötzlich auf 2 mm. Der Strom war, auch wenn der Condensator abgehängt war, discontinuirlich. Das Telephon tönte sehr hoch. Demnach liegt für Stickstoff von 4,4 mm Spannkraft die Grenze, bei der die Ströme ihre Stetigkeit verlieren bei 0,0002 A.-E. Bei diesen discontinuirlichen Strömen ist der kleine Abstand der Electroden mit schwachem gelbrothem positivem Lichte gefüllt, während bei den stetigen Strömen dasselbe erst mit hoher Intensität hier auftritt.

Je verdünnter das Gas in der Röhre ist, eine desto grössere Fläche bedeckt bei derselben Stromstärke das Glimmlicht auf der langen Kathode. Als Belege hierfür sollen die folgenden Versuchsreihen dienen, welche in denselben zwei Röhren in ganz gleicher Weise angestellt wurden.

42.

Tabelle IX.

Spannkraft des Stickstoffes 1,1 mm. Temp. 15,3° C.

Nr. des Versuches . . .	1.		2.		3.		4.	
Zahl der Elemente . . .	240		300		340		400	
Länge in mm der JCd-Lös.								
(17 mm)	50		50		50		50	
Röhre	I	II	I	II	I	II	I	II
Ablenk. des Galv. II (von 2 × 14 cm Rheost.) . .	120	55	208	88—85	270	111,5—110	372	139,5
Stromstärke <i>i</i> . 10 ³ in A.-E.	4884	2238	8466	3521	10989	4508	15140	5678
Erster Ausschl. des Galv. I von d. Ladung d. Condens.								
durch d. Spann. d. Electr.	46	61	47	73	48	79 . 80	49,5	90,5
Länge des Glimml. in cm.	8 + 1,5	0,6	14 + 1,5	0,6	16 + 1,5	0,6	21 + 1,5	0,6

(Fortsetzung von Tabelle IX).

Nr. des Versuches	5.		6.		7.		8.	
Zahl der Elemente	500		600		700		800	
Länge in mm der JCd-Lös. (17 mm)	50		50		50		50	
Röhre	I	II	I	II	I	II	I	
Ableit. des Galv. II (von 2×4 cm Rheost. abgez.)	175	63	227,5	78,5	280	96—93	332	
Stromstärke i. 10° in A.-E.	22225	8001	28893	9970	35560	12001	42164	
Erster Ausschl. des Galv. I auf d. Ladung d. Condens.								
durch d. Spann. d. Electr.	51,5	106	54	127,5	55,5	149	57	
Länge des Glimml. in cm	25+1,5	0,6	31+1,5	0,6	34+1,5	0,6	38+1,5	

Der Durchgang des galvanischen Stromes erfolgte in allen Fällen der Tab. IX von selbst. Das Glimmlicht dehnte sich bei dieser geringeren Gasdichte mit der Zunahme der Stromstärke rascher auf der langen Kathode aus und ändert dabei nicht merklich wieder seine Dicke (etwa 4 mm). Die Spannungsdifferenz wächst bloß von 46—57. Auf der kurzen Kathode von 6 mm Länge reichen die Strahlen des Glimmlichtes in Nr. 7 bis über $\frac{3}{4}$ des Röhrenradius. Die Spannungsdifferenz wächst bis 149.

43.

Tabelle X.

Spannkraft des Stickstoffes 0,4 mm. Temp. 15,5° C.

Nr. des Versuches	1.		2.		3.		4.	
Zahl der Elemente	240		240		240		240	
Länge in mm der JCd-Lös. (17 mm)	720		380		200		100	
Röhre	I	II	I	II	I	II	I	II
Ablenk. des Galv. II (von 2×14 cm Rheost.) . . .	9	4,5	17	7	31	9	60	12
Stromstärke i. 10° in A.-E.	366	183	692	285	1262	366	2442	488
Erster Ausschl. des Galv. I v. d. Ladung d. Condens.								
durch d. Spann. d. Electr.	46	57	46	61	47	65	47	69
Länge des Glimml. in cm	2+1,5	0,6	4+1,5	0,6	8+1,5	0,6	15+1,5	0,6

(Fortsetzung von Tabelle X.)

Nr. des Versuches . . .	5.		6.		7.
Zahl der Elemente . . .	300		300		300
Länge in mm der JCd-Lös.					
(17 mm)	100		50		25
Röhre	I	II	I	II	I
Ablenk. des Galv. II (von					
2 × 14 cm Rheost.) . .	100	22	193	32	400
Stromstärke i. 10° in A.-E.	4070	895	7555	1302	16280
Erster Aussch. des Galv. I					
v. d. Ladung d. Condens.					
durch d. Spann. d. Electr.	47	84.82	49	85	53
Länge des Glimml. in cm	26+1,5	0,6	41+1,5	0,6	48 (ganz)

Um die Grenze für die Stetigkeit des Stromes zu erhalten, wurden grössere Widerstände, nämlich die 4 mm weite Jodcadmiumlösung in den Schliessungsbogen aufgenommen und nachfolgende Versuche angestellt.

Tabelle X_a.

Spannkraft des Stickstoffes 0,4 mm. Temp. 15,5° C.

Nr. des Versuches . . .	1.		2.		3.	4.
Zahl der Elemente . . .	240		240		240	240
Länge in mm der JCd-Lösung						
(4 mm weit)	110		150		180	350
Röhre	I	II	I	II	I	II
Abl. des Galv. II (von 2 × 14						
cm Rh.)	5	4	3	3	2	2
Stromstärke i. 10° in A.-E. .	203	163	122	122	81	81
Erster Ausschlag des Galv. I						
v. d. Ladung des Condens.						
durch die Sp. d. Electroden	47	52	48	50	48	49
Länge des Glimmlichtes in cm	1,5	0,5	1,5	0,6		

Der Durchgang des Stromes erfolgt stets von selbst.

Der Grenzwert des stetigen Stromes ist bei dieser geringeren Dichte des Gases kleiner, etwa 0,00008 A.-E.

Die Spannungsdifferenz der Electroden bleibt in der langen Röhre fast constant (46—49) für Stromstärken, die innerhalb 1 und 100 liegen. Erst in Nr. 7 der Tabelle X, nachdem das Glimmlicht die ganze Kathode eingenommen hatte, beginnt sie zu steigen (53), dagegen erhebt sich die

Spannungsdifferenz des Glimmlichtes mit constant bleibender Fläche von 49 bis 85.

44.

Tabelle XI.

Spannungsdifferenz des Stickstoffes 0,15 mm. Temp. 16° C.

Nr. des Versuches . . .	1.		2.		3.		4.		5.	
Zahl der Elemente . . .	220		220		220		220		220	
Länge in mm d. JCd-Lös. (17 mm)	720		380		200		100		50	
Röhre	I	II	I	II	I	II	I	II	I	II
Ablenk. des Galv. II (von 2×14 cm Rheost.) . .	6	3	13	3,5	22	4	43	5	81	5
Stromstärke i . 10° in A.-E.	244	122	529	143	895	163	1750	203	3297	203
Erster Ausschl. d. Galv. II v. d. Ladung d. Condens. durch d. Spann. d. Electr.	47	58	47	62	47	65	48	67	48	67
Länge des Glimml. in cm	5+1,5		0,6 9+1,5		0,6 18+1,5		0,6 35+1,5		0,6 48 (ganz)	

Nr. des Versuches . . .	6.		7.		8.		8.		1a.		1b.
Zahl der Elemente . . .	220		300		400		400		220		220
Länge in mm d. JCd-Lös. (17 mm)	25		25		25		25		(4 mm weit)		120 200
Röhre	I	II	I	II	II	v. 2×4 cm Rh. abgez.	I	v. 2×14 cm Rh. abgez.	I	II	—
Ablenk. des Galv. II (von 2×14 cm Rheost.) . .	136	5,5	310	17,5	38		175		2,5	2	1
Stromstärke i . 10° in A.-E.	5535	224	12617	712	1547		22225		102	81	unstat. Strom
Erster Ausschl. d. Galv. I v. d. Ladung d. Condens. durch d. Spann. d. Electr.	50	67	60	90	119		69		47	50	—
Länge des Glimml. in cm	ganz 0,6		ganz 0,6		0,6		ganz		1,5	0,6	—

Der Durchgang des Stromes erfolgte stets von selbst. 200 Elemente versagten den Strom, auch wenn der Funke benutzt wurde.

Schon bei der Stromstärke (81 = 0,0033 A.-E.) bedeckte bei dieser geringen Gasdichte das Glimmlicht die ganze 48 cm lange Kathode. Die Spannungsdifferenz war bis zu dieser Intensität constant geblieben, wuchs aber dann rasch, da keine weitere Ausdehnung auf der Fläche möglich war.

Auf der kurzen Kathode kommt die Spannungsdifferenz bald derjenigen nahe, welche die benutzte Elementenzahl

überhaupt besitzt. Daher bleiben in Nr. 4, 5, 6 trotz der Verkürzung der Widerstandssäule Spannungsdifferenz der Electroden und Stromstärke fast constant, erstere 67, letztere 5 bis $5\frac{1}{2}$. Erst als in Nr. 7 die Zahl der Elemente vermehrt wurde, stiegen beide Grössen. Hier reichen die Strahlen des Glimmlichtes der kurzen Kathode bereits bis an die Glaswand.

Der Grenzwert des stetigen Stromes liegt hier noch unterhalb 0,00008 A.-E. Das Telephon summte wie eine Mücke, als der Strom discontinuirlich geworden war.

45.

Tabelle XII.

Spannkraft des Stickstoffes 0,068 mm.

Nr. des Versuches	1.	2.	3.	4.	5.				
Zahl der Elemente	220	220	220	300	400				
Länge in mm d. JCd-Lös. (17 mm)	380	200	100	50	50				
Röhre	I	I	II	I	II				
Ablenk. des Galv. II (von 2×14 cm Rheost.) . . .	6,5	11	1	19	1,25	102	3	185	7,5
Stromstärke i . 10^6 in A.-E.	265	448	41	773	51	4151	122	7529	305
Erster Ausschl. des Galv. I von d. Ladung d. Condens. durch d. Spann. d. Electr.	57	57	66	57	67	68	92	80	123
Länge des Glimml. in cm	10+1,5	15+1,5	0,6	26+1,5	0,6	48	0,6	48	0,6
						ganz		ganz	

Die Spannkraft des Stickstoffes, welche kleiner als 0,1 mm sind und nicht mehr mit dem Kathetometer direct sich bestimmen lassen, wurden auf dem früher beschriebenen Wege (Nr. 31) ermittelt.

Der Strom der 220 Elemente konnte nur mit Hilfe des Funkens in der Gasstrecke mit kurzer Kathode erhalten werden. Die Zahlen der Tabellen entsprechen ganz den Bemerkungen zu den vorigen und bedürfen daher keiner weiteren Erklärung.

46.

Tabelle XIII.

Spannkraft des Stickstoffes 0,018 mm.?

Nr. des Versuches	1.		2.		3.	
Zahl der Elemente	400		600		800	
Länge in mm d. JCd-Lös. (17 mm)	100		100		100	
Röhre	I	II	I	II	I	II
Ablenk. des Galv. II (von 2×14 cm Rheostat)	19	0	108	8	203	8
Stromstärke $i \cdot 10^6$ in A.-E.	773	—	4396	122	8262	326
Erster Ausschl. des Galv. I von d. Ladung des Condens. durch die Spannung d. Electroden	116	—	135	190	156	245
Länge des Glimml. in cm	15+1,5	—	48	0,6	48	0,6
			(ganz)		(ganz)	

In Nr. 1 erfolgte der Durchgang des galvanischen Stromes nur mit Hülfe des Funkens durch die lange Röhre; bei der kurzen versagte dieses Mittel.

In Nr. 2 und 3 ist die lange Kathode auf der ganzen Oberfläche mit schwachleuchtendem Glimmlicht bedeckt, das fast bis zur Glaswand strahlt. Da wo die Strahlen endigen, dicht an der Glaswand, erscheint in der langen Röhre gelbliches positives Licht, während früher, als die Kathodenstrahlen diese Länge noch nicht erreicht hatten und von der Glaswand weiter entfernt blieben, an dieser Stelle der dunkle Raum war.

47.

Tabelle XIV.

Spannkraft des Stickstoffes 0,008 mm?

Nr. des Versuches	1.		2.		3.		4.	
Zahl der Elemente	600		800		1000		1200	
Länge in mm der JCd-Lösung (17 mm)	100		100		100		100	
Röhre	I	I	II	I	II	I	I	II
Abl. des Galv. II (von 2×14 cm Rheost.)	0	46	0	119—100	0	165—155	0	—
Stromstärke $i \cdot 10^6$ in A.-E.	—	1872	—	4470	—	6512	—	—
Erster Ausschl. des Galv. I von d. Ladung des Condens. durch die Spann. d. Electroden	—	221	—	242—255	—	265—285	—	—
Länge des Glimml. in cm	—	18+1,5	—	25+1,5	—	25+1,5	—	—

Ann. d. Phys. u. Chem. N. F. XX.

48

600 Elemente versagten den Strom in beiden Röhren auch bei Benutzung des Funkens. In der Gasstrecke mit langer Kathode konnte mit Hülfe des Funkens durch 800 Elemente (Nr. 2) ein Strom erhalten werden, in derjenigen mit kurzer aber nicht. Das positive Licht der Röhre I ist nicht mehr gelbroth oder gelb, wie bei grösseren Spannkraften des Stickstoffes, sondern weiss. Das Spectroskop zeigt die zwei gelben und die grüne Linie des Quecksilberdampfes und die Banden von CO. Das weisse positive Licht geht von der Anode nach der Glaswand und verläuft dicht an derselben neben der dunklen Schicht des Glimmlichtes, die hier fast den ganzen Radius der Röhre einnimmt.

In Nr. 3 und 4 erfolgte bei 1000 und 1200 Elementen der Durchgang des Stromes in der Gasstrecke mit langer Kathode von selbst; dagegen vermochte selbst der Funken ihn nicht zu bewirken in der Strecke mit kurzer. Die Länge des Glimmlichtes erscheint bei 1200 Elementen nicht wesentlich grösser, wie bei 1000 Elementen. Es rührt dies, wie wir im nächsten Paragraphen feststellen werden, von der Schwierigkeit her, welche die Bildung des positiven Stromtheiles in dem Raume findet, den die dunkle Schicht des Glimmlichtes einnimmt. Letztere füllte nämlich hier den ganzen Zwischenraum zwischen Draht und Glaswand aus.

48.

Tabelle XV.

Spannkraft des Stickstoffes 0,0035 mm?

Nr. des Versuches	1.	2.
Zahl der Elemente	1200	1400
Länge in mm der JCd-Lös. (17 mm) .	100	100
Röhre	I	I
Abl. des Galv. II (von 2 × 14 cm Rheost.)	0	50—105
Ausschl. des Galv. I von der Ladung des Condens. durch die Spann. d. Electr.	—	380—340

Hier gaben 1200 Elemente in der Gasstrecke mit langer Kathode auch bei Benutzung des Funkens keinen Strom.

Bei 1400 Elementen führte dieses Mittel noch zum Ziele. Im Anfange war das negative Glimmlicht auf das Ende der Kathode beschränkt; seine Strahlen brachten die dasselbe

umgebende Glaswand zum Phosphoresciren und erzeugten hier den bekannten grünleuchtenden Ring. Allmählich dehnte sich das Glimmlicht bis ungefähr zur Hälfte der Länge der Kathode aus; gleichzeitig verstärkte sich der Strom und die Spannungsdifferenz nahm ab. Jetzt lief, wie in den Bemerkungen zur vorigen Tabelle geschildert ist, dicht an der Glaswand ein breiter Streifen positiven Lichtes entlang der dunklen Schicht des Glimmlichtes und parallel der Kathode. Der Strom selbst ändert nämlich durch die Wärmeentwicklung den Zustand der Röhre; er macht Spuren von Gas an der Glaswand und hauptsächlich aus der Kathode frei und verringert dadurch den Grad der Verdünnung.

49. Auf dem festgestellten Verhalten des Kathodenlichtes in Verbindung mit der § 4 gefundenen Eigenthümlichkeit des positiven Theiles der Strombahn basirt die Fähigkeit der stetigen Ströme, zwischen neben einander liegenden Gasstrecken von geringer Dichte sich zu verzweigen. Die Gasstrecken, zwischen welchen die Theilung erfolgen soll, müssen selbstverständlich die Bedingung erfüllen, dass sie den Durchgang der Electricität bei derselben Spannungsdifferenz gestatten, da anderenfalls nur diejenige durchflossen wird, welche die kleinere fordert. Bei Spannkraften, die grösser als 2 mm sind, gelang es mir nicht, den gleichzeitigen Durchgang des galvanischen Stromes zu bewirken, wie sehr ich mich auch bemühte die Gasstrecken bezüglich der Länge und der Beschaffenheit ihrer Electroden gleich zu machen. Der galvanische Strom verhält sich hier ganz wie der Inductionsstrom des Ruhmkorff'schen Apparates, dessen Verzweigungen in § 3 meiner ersten Mittheilung benutzt und ausführlich besprochen wurden. Ich darf daher hier auf diese Erörterung verweisen.

(Fortsetzung im nächsten Heft.)

II. Ueber electriche Entladungen in Gasen; von Eilhard Wiedemann.

(Hierzu Taf. VII Fig. 1—14.)

In einer Reihe von früheren Arbeiten¹⁾ habe ich das Verhalten von Gasen unter dem Einflusse electricheer Entladungen nach verschiedenen Richtungen einer Untersuchung unterworfen. Der vorliegende Aufsatz²⁾ enthält eine Fortsetzung jener Versuche und behandelt: 1) den Einfluss der Einschaltung von Widerständen zwischen den Polen der Maschine und den Electroden des Entladungsrohres auf die Erscheinungen in demselben; 2) die Erscheinungen, welche bei verschiedenem Abstände der Electroden auftreten; 3) Messungen über die Erwärmung des Gases an verschiedenen Stellen der Entladung; 4) Ablenkung der positiven Lichtsäule; 5) das Verhalten der Entladung unter dem Einflusse des Magneten; 6) den Versuch einer Hypothese über das Wesen der Kathodenstrahlen, sowie 7) über die positive Entladung und die Schichtenbildung; 8) weitere Beobachtungen über den Einfluss des Magnetes; 9) Verhalten schlechter Leiter als Kathode; 10) Abhängigkeit des Entladungspotentials von der Gestalt der Electroden; und 11) Bemerkungen über die Behandlung der Influenzmaschinen.

Bei der grossen Complicirtheit der Phänomene konnten früher die einzelnen Erscheinungen derselben noch nicht streng auseinander gehalten werden, wie z. B. das bei etwas höheren Drucken auftretende Glimmlicht, die bei den niederen Drucken sich bildenden Kathodenstrahlen u. s. f. Auch sind eine Reihe interessanter Thatsachen wohl beobachtet worden, bei vielen derselben war es aber aus obigem Grunde nicht möglich den inneren Zusammenhang

1) E. Wiedemann, Wied. Ann. 5. p. 200. 1878; 6. p. 298 1879; 9. p. 157. 1880; 10. p. 202. 1880. Die Glasapparate sind auch für die Untersuchung von Hrn. Glasbläser Götze angefertigt worden.

2) Den wesentlichen Inhalt desselben habe ich bereits auf der Naturforscherversammlung in Freiburg in der physikalischen Section am 26. September 1883 vorgetragen.

festzustellen, wodurch selbstverständlich das Verdienst der ersten Forscher in keiner Weise beeinträchtigt wird. Erst allmählich traten die einzelnen Punkte mehr in den Vordergrund; indess ist es auch jetzt noch häufig schwierig, in den Darstellungen dieselben genau zu erkennen. Ich habe mich in dem von mir besprochenen Gebiet bemüht, diese Verhältnisse möglichst genau zu unterscheiden und die Bedingungen klar zu legen, unter welchen die Phänomene auftreten.

Um für die Auseinandersetzungen die Begriffe zu fixiren, möchten wir folgende Bezeichnungen vorschlagen. Die Erscheinungen sind am besten an Röhren mit plattenförmigen Electroden wahrzunehmen, weil hier alle sich bildenden verschiedenartigen Schichten senkrecht zur Rohrxaxe liegen.

Ist k (Fig. 3) eine Kathode, so lagert sich um diese eine von Licht fast entblösste Partie, welche wir dunklen Kathodenraum nennen; an sie schliesst sich eine nach der Kathode scharf begrenzte Schicht b , die helle Kathodenschicht. Nach der Anode zu geht von ihr ein immer verwaschener werdendes Licht bp , wir nennen dieses Glimmlichtstrahlen. Die Glimmlichtstrahlen sind von der positiven geschichteten Lichtsäule, deren erste Schicht p sei, durch einen dunklen Raum hp , den Trennungsraum geschieden. Das ganze wird von den von der Kathode k ausgehenden Kathodenstrahlen lm durchsetzt.

1. Einfluss der Einschaltung von Widerständen.

Die Versuche wurden in der Weise angestellt, dass der eine Pol der Influenzmaschine zur Erde abgeleitet wurde, während der andere mit der einen Electrode der Röhre verbunden war; die andere Electrode war dann durch die Spiralen eines Galvanometers zur Erde abgeleitet. Zwischen die Entladungsröhre und die Pole der Maschine oder zwischen die Entladungsröhre und die Erde konnten Widerstände eingeschaltet werden. Dieselben bestanden aus langen Glasröhren, welche mit Schellack überzogen und mit destillirtem Wasser gefüllt waren, in das ein Zu- und ein Ableitungsdraht tauchte. Die Entladungen wurden in einem mit mässiger Geschwindigkeit rotirenden Spiegel untersucht.

Meist zeigte sich, dass, mochten Widerstände eingeschaltet sein oder nicht, bei gleichem Gang der Maschine der Ausschlag des Galvanometers derselbe blieb, dass also die in der Zeiteinheit durch das Entladungsrohr hindurch geführte Electricitätsmenge die gleiche war.

Für die Zahl der Entladungen ergab sich aber, dass dieselbe bei Einschaltung der Widerstände eine beträchtlich grössere wurde als ohne eine solche, und zwar bei den aller-
verschiedensten Drucken. Bei Entladungsröhren in der gewöhnlichen Form der Spectralröhren sind die Entladungen stets discontinuirlich. Bei weiten Entladungsröhren und plattenförmigen Electroden und, wenn das Gas die Dichte hat, bei der nur ein kleines Potential zur Entladung nöthig ist, erschien oft bei Einschaltung der Widerstände das Bild im Spiegel continuirlich und löste sich nach Ausschaltung derselben in eine Reihe getrennter Bilder auf.

Hatte man mit und ohne eingeschalteten Widerstand discontinuirliche Entladungen, so ergab sich in beiden Fällen das von G. Wiedemann und R. Rühlmann¹⁾ gefundene Resultat:

„War die positive Electrode mit der Maschine verbunden, die negative zur Erde abgeleitet, so war die Zahl der Entladungen stets kleiner als bei der entgegengesetzten Art der Verbindung; die zur Einleitung einer Entladung nöthige Electricitätsmenge war also im ersten Falle grösser als im letzteren.“

Dabei war es gleichgültig, welcher von beiden Polen der Maschine der positive, und welcher der negative war. Eine Umwechselung der Pole der Maschine konnte stets durch blosses Anhalten und Wiederingangsetzen derselben erzielt werden.

Der Einfluss des Einschaltens von Widerständen auf die Zahl der Entladungen erklärt sich folgendermassen.

Zur Einleitung einer Entladung an einer metallischen Electrode muss auf derselben die Electricität mit einer ganz bestimmten Dichte aufgehäuft sein. Sind auf Leitern, die

1) G. Wiedemann u. R. Rühlmann, Pogg. Ann. 145. p. 235, 344. 1872.

mit der Electrode verbunden sind, Electricitätsmengen vorhanden, so können diese, wenn einmal die Entladung eingeleitet ist, und sie hinlänglich schnell zur Electrode gelangen, schon bei einem geringeren Potential die Electrode verlassen, als zur Einleitung der Entladung selbst nöthig ist. Eine solche aufgehäuften Electricität ist aber bei den grossen Influenzmaschinen in hohem Grade, bei den kleineren in geringerem Masse vorhanden. Auf den Zuleitungsdrähten zu den Polen, auf den Kämmen der Maschine und den diesen benachbarten Theilen der Glasplatten werden zwischen je zwei Entladungen beträchtliche Electricitätsmengen aufgespeichert, welche, sobald einmal an der Electrode ein Abfluss derselben eintritt, nachströmen und gleichfalls das Entladungsrohr durchfliessen. Sind die Leitungen metallisch, so ist der Zufluss ein sehr schneller, die Zeit, die vom Uebergange von der Maschine bis zu der Electrode verstreicht, ist im Verhältniss zu der ja stets endlichen, wenn auch unmessbar kleinen Zeitdauer der Entladung klein und es geht diese ganze Electricitätsmenge auf einmal hindurch. Dadurch sinkt aber die Dichte auf dem ganzen mit der Electrode verbundenen Leitersysteme auf Null und es dauert längere Zeit, bis dieselbe durch die Maschine wieder so hoch gesteigert ist, dass eine neue Entladung eintreten kann. Bei Einschaltung von grossen Widerständen wird die Electricität nur langsam der Electrode zuströmen, wenn einmal eine Entladung eingetreten ist. Die Dichte sinkt daher sehr schnell an der Electrode, und nur geringe Electricitätsmengen können als „Nachschub“ der zuerst austretenden Electricitätsmenge folgen. Dafür wird aber die auf der Maschine angehäuften und zur Electrode hinströmende Electricität sehr bald wieder, auch ohne dass grosse Mengen neuer erzeugt werden, dort die Dichte auf die zur Entladung nöthige Höhe gebracht haben. Die Zahl der Entladungen muss im letzteren Falle daher bei gleicher Gesamtintensität des Stromes eine sehr viel grössere sein als im ersteren, da sich bei letzterem bei jeder Entladung nur die auf der Electrode und ihrer nächsten Umgebung befindliche Electricität ausgleicht, im ersteren hingegen die auf einem viel grösseren Bereich befindliche.

Die Maschine selbst wirkt daher wie eine Art von schwachem Condensator.

Da aber bei Einschaltung von Widerständen und ohne solche der von meinem Vater über die Unterschiede zwischen positiver und negativer Electricität gefundene Satz gültig ist, so kann sein Resultat nicht von Unregelmässigkeiten im Gang der Maschine, von einem verschiedenen Verhalten der Kämme u. s. w. herrühren, indem diese durch die Condensatorwirkung ausgeglichen werden müssen.

Wir können die Entladung bei Einschaltung von Widerständen als die „normale“ bezeichnen und die bei ihr übergehende Electricitätsmenge ebenfalls als eine „normale“ auffassen, weil es eben diejenige ist, die gerade unter den Versuchsbedingungen an der Electrode angehäuft werden muss, um eine Entladung hervorzubringen.

Da wir weiter beobachten, dass stets dann, wenn ohne Einschaltung von Widerständen die Entladung eine ungeschichtete ist, eine Schichtung durch Einschaltung von Widerständen erzielt werden kann, so können wir auch sagen: „Die geschichtete Entladung entspricht der normalen Entladung“ und da die Schichten offenbar einer regelmässigen Entladung zu ihrer Ausbildung bedürfen, so folgt weiter, dass in der normalen Entladung auch die Entladungen in ihrer einfachsten Form vor sich gehen.

Ganz dem obigen entsprechend finden wir, dass, wenn einmal mit oder ohne Einschaltung von Widerständen Schichten sich gebildet haben, diese verschwinden, sobald eine Funkenstrecke eingeschaltet wird; dadurch wird die bei jeder Entladung übergehende Electricitätsmenge vermehrt.

Die Schichtung bildet sich nach zahlreichen Versuchen, unter denen freilich manche Abweichungen vorkamen, im allgemeinen am besten aus, wenn die negative Electrode mit der Maschine, die positive durch einen grossen Widerstand mit der Erde verbunden ist. Ergaben sich Abweichungen von diesem Satz, so zeigte sich stets, dass die unter den eben angeführten Bedingungen meist zahlreicheren Entladungen weniger zahlreichen Platz gemacht haben. Woran dies lag,

konnte bei den vielfachen störenden Momenten nicht immer mit Sicherheit ermittelt werden.

So treten z. B. sehr eigenartige Erscheinungen auf, wenn man den Gang der Maschine im hohen Grade verlangsamt, also die Electricitätszufuhr sehr vermindert. Ist der Druck so niedrig, dass der dunkle Kathodenraum etwa 2 cm dick ist, während die Glimmlichtstrahlen selbst durch den Trennungsraum (s. w. o.) von der positiven Entladung geschieden ist oder auch gar kein positives Licht im Rohr mehr zu sehen ist, und lässt man dann allmählich die Maschine langsamer und langsamer gehen, so wächst aus der positiven Electrode positives Licht heraus, das negative Licht dehnt sich beträchtlich aus bis die Grenzen des positiven und negativen Lichtes verschmelzen. Der Zustand lässt sich beliebig lange erhalten.

Da die oben besprochenen Versuche gezeigt hatten, dass die Entladungen mit einer Influenzmaschine nicht ohne weiteres den einfachsten Entladungsmechanismus darstellen, so musste untersucht werden, ob die zuerst von G. Wiedemann und R. Rühlmann¹⁾ und mir²⁾ aufgestellten Sätze über die Unabhängigkeit der Erwärmung der Gase von der Röhrenweite und der hindurchgehenden Electricitätsmenge auch noch für den Fall gelten, dass man durch Ausschaltung von Widerständen die sich bei jeder Entladung ausgleichende Electricitätsmenge vermehrt. Wird nachgewiesen, dass für ein weites und ein enges Rohr die Ein- und Ausschaltung von Widerständen die entwickelten Wärmemengen nicht wesentlich beeinflusst, so ist damit auch nachgewiesen, dass, wenn diese beiden Röhren hinter einander geschaltet würden, auch auf jeder Längeneinheit unabhängig vom Querschnitt gleiche Wärmemengen producirt werden würden.

Die Versuche sind genau in derselben Weise angestellt wie diejenigen, welche ich³⁾ in einer früheren Abhandlung beschrieben habe.

1) G. Wiedemann u. R. Rühlmann, Pogg. Ann. 148. p. 35, 252. 1876.

2) E. Wiedemann, Wied. Ann. 10. p. 202. 1880.

3) E. Wiedemann, Wied. Ann. 10. p. 202. 1880.

Dabei wurden einmal die gesammten entwickelten Wärmemengen und die innerhalb des Verbindungsstückes der Räume um die Electroden erzeugten (bei Spectralröhren im Capillarrohre) ermittelt. Versuche über die Erwärmung an den Electroden selbst sollen später folgen.

p bedeutet den Druck, mW bedeutet mit Widerstand, oW ohne Widerstand, F , dass kein Widerstand, aber eine 5 mm lange Funkenstrecke eingeschaltet war, ein + resp. —, dass die positive, resp. negative Electrode mit der Maschine verbunden war, ein o , dass beide mit derselben verbunden waren, x bedeutet wieder wie früher einen sehr niedrigen, xx einen noch niedrigeren Druck. Die Zahlen unter +, —, o sind Grössen, die den in der Zeiteinheit durch gleiche Ströme erzeugten Wärmemenge proportional sind. Es handelt sich ja hier nur um die relativen, nicht aber um die absoluten Werthe.

Gesamterwärmung. Das Entladungsrohr bestand aus zwei kleinen Kugeln von 12 mm Durchmesser, welche durch ein 40 mm langes Capillarrohr verbunden waren.

	$p = 9,75$			$p = 1,9$			$p = x$		
	+	—	o	+	—	o	+	—	o
W	—	—	2,92	3,11	3,08	—	7,83	6,59	—
oW	—	—	3,27	3,52	3,23	3,43	8,36	6,80	6,54
f	—	—	10,10	5,0	5,08	—	12,31	—	—

Aus diesen Zahlen geht hervor, dass die Gesamterwärmung sich nicht sehr ändert, wobei indess eine geringe Zunahme wahrzunehmen ist, wenn man dieselbe Electricität in einer immer kleiner werdenden Anzahl von Entladungen überführt. Das Ausschalten des Widerstandes entspricht dem Einschalten einer Funkenstrecke, doch ist die Erwärmung durchaus nicht entsprechend der dadurch hervorgerufenen kleineren Zahl der Entladungen grösser. Es gelten daher hier dieselben Betrachtungen, welche ich bereits in diesen Annalen¹⁾ gegeben habe.

Erwärmung in dem die Electroden verbindenden Rohr. 1) Erwärmung in einem Capillarrohr von 1 mm Durchmesser:

1) E. Wiedemann, Wied. Ann. 11. p. 218. 1883.

	$p = 12,9$		$p = 2$		$p = x$		$p = xx$	
	+	-	+	-	+	-	+	-
W	10,8	13,0	4,5	5,35	2,52	1,90	2,0	1,46
oW	11,5	9,7	5,13	6,10	1,73	2,64	1,8	1,95
f	—	—	—	—	3,85	4,20	3,36	4,0

Demnach sind auch hier die Erwärmungen mit und ohne Widerstand nahezu gleich und wiederum nimmt mit Abnahme der Zahl der Entladungen im Allgemeinen die Erwärmung etwas zu. Dies ist ganz regelmässig der Fall, wenn man die Entladungen der negativen Electricität ins Auge fasst. Bei der Betrachtung der positiven hingegen zeigt sich bei niedrigen Drucken ein Minimum der Erwärmung. Die positive Entladung verhält sich also auch hier weniger regelmässig.

2) Erwärmung in einem Rohr von 4 mm Durchmesser:

	$p = 12,7$		$p = 6,4$		$5,9$		$6,4$		$5,9$	
	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-
W	—	—	—	—	3,5	—	6,4	—	—	—
oW	8,3	11,1	—	—	4,5	—	6,4	—	6,3	—
f	—	—	—	—	—	6,8	—	—	9,0	—

	$p = 0,8$		$p = x$	
	+	-	+	-
W	1,6	1,6	0,6	0,8
oW	1,3	1,6	1,0	0,8
f	2,0	2,4	1,5	1,2

Das Resultat ist hier im allgemeinen das nämliche wie bei der engeren Röhre. Mit abnehmender Zahl der Entladungen nimmt die Erwärmung für gleiche Electricitätsmengen zu, indess relativ nur wenig.

Nehmen wir aber die Zahlen im ganzen und grossen und beachten, dass besonders bei niedrigen Drucken die Einschaltung von Widerständen die Zahl der Entladungen fast unmessbar vermehrt, so ergibt sich auch bei Einschaltung von Widerständen:

1) Die Wärmeentwicklung in einem Gase durch eine hindurchgehende Electricitätsmenge ist fast unabhängig davon, ob diese in einer oder vielen Entladungen übergeht.

2) Daraus folgt dann aber auch in Verbindung mit dem früheren Resultat ohne weiteres, dass bei zwei hinter einander geschalteten Röhren von verschiedenem Querschnitt auf der Längeneinheit gleiche Wärmemengen entwickelt werden: mögen auch Widerstände eingeschaltet sein und dadurch die Entladungszahl vergrössert werden. Es werden ja die Erwärmungen in der engen und in der weiten Röhre kaum durch die Einschaltung der Widerstände verändert und da sie, wenn keine solchen vorhanden sind, gleich sind, so müssen sie es auch in den anderen Fällen sein.

Für die normale Entladung gelten also dieselben Gesetze, wie für die gewöhnlich untersuchte.

Hieran anschliessend sei noch Folgendes bemerkt.

Von verschiedenen Seiten, so vor allem von meinem Vater und mir selbst, ist auf gewisse Vorzüge der elektrischen Influenzmaschinen gegenüber den Inductorien und den grossen galvanischen Batterien bei der Untersuchung der Entladungen in Entladungsröhren aufmerksam gemacht worden. Unsere Ansicht gründete sich darauf, dass bei den Influenzmaschinen jedesmal nur diejenige Electricitätsmenge sich entlade, welche nöthig sei, um unter den an der Electrode und im Rohr vorhandenen Verhältnissen das Potential zu erzeugen, welches erforderlich ist, um die Entladung einzuleiten.

Dass diese Anschauung nicht vollkommen richtig ist, ergibt sich aus dem Obigen. Trotzdem haben die Influenzmaschinen für eine Reihe von Untersuchungen, vor allem spectroscopischer Natur, Vorzüge vor den anderen Electricitätsquellen, und zwar nicht allein vor den Inductorien, sondern auch den galvanischen Batterien, indem es bei diesen nie möglich ist, eine grosse Electricitätsmenge in disruptiver Entladung hindurchzusenden, ohne doch Condensatoren etc. einzuschalten, wodurch die Verhältnisse sich stets in hohem Grade compliciren. Bei den Influenzmaschinen genügt die einfache Einschaltung von Funkenstrecken.

2) Erscheinungen bei verschiedenem Abstände der Electroden.

Von Wichtigkeit ist es, die Erscheinungen verfolgen zu können, die eintreten, wenn man den Abstand der Kathode

und Anode innerhalb sehr weiter Grenzen ändert. Wesentlich ist es, dass man dabei das Gefäss, in dem sich die Electroden befinden, nicht öffne. Denn mit jedem solchen Oeffnen treten andere Drucke ein, und derjenige Druck, unter welchem die ersten Bestimmungen ausgeführt worden sind, ist, vor allem, wenn es sich um sehr niedrige Drucke handelt, in gleicher Weise nie wieder zu erzielen.

Um Versuche, in der eben angegebenen Richtung auszuführen, habe ich folgenden Apparat (Fig. 1) construirt.

A ist das Entladungsrohr, das bei q mit der Luftpumpe communicirt, α ist eine fest eingeschmolzene Electrode, die in früher beschriebener Weise¹⁾ mit der Maschine verbunden wird; eine zweite Electrode, die aber gewöhnlich isolirt ist, befindet sich bei δ . An das untere Ende von A ist der äussere Theil e eines weiten Schliffes angeschmolzen. Der innere Theil d desselben befindet sich an dem einen Ende eines U -Rohres BC , dessen längerer Schenkel B etwa 900 mm und dessen kürzerer C etwa 500 mm lang ist; an der Biegung ist ein Hahn h angebracht, bei ε ist ein Platindraht eingeschmolzen. Kautschukbänder um ss' und tt' verbinden die beiden Theile des Schliffes in der früher²⁾ beschriebenen Art. Das U -Rohr wird zunächst mit soviel Quecksilber gefüllt, dass dasselbe in beiden Schenkeln etwa 400 mm hochsteht.

Als zweite Electrode dient meist die Platte β , die auch durch eine Spitze etc. ersetzt werden kann. Ihre Befestigung und Verbindung mit der Maschine und Bewegung wird in folgender Weise bewerkstelligt.

In das eine Ende eines passend langen, engen Glasrohres wird ein dünner Platindraht eingeschmolzen und das im Innern des Glasrohres befindliche Ende mit etwas Quecksilber bedeckt. In dieses taucht das Ende eines Aluminiumdrahtes, der die ganze Länge der Röhre durchsetzt und auf den oben die Platte aufgeschraubt ist. Bei dieser Anordnung war also gleichsam der ganze Zuleitungsdraht zur Electrode mit Glas umhüllt. In anderen Fällen liess

1) E. Wiedemann, Wied. Ann. 10. p. 206. 1880.

2) E. Wiedemann, Wied. Ann. 10. p. 209. 1880.

man den Metalldraht unbedeckt. Der die Electrode tragende Stab schwamm nun mit seinem unteren Ende im Quecksilber in dem Schenkel *B*. Durch Zugiessen von Quecksilber in *C* oder Ablassen aus *h* konnte derselbe gehoben oder gesenkt, also die Electrode β der Platte α genähert oder von ihr entfernt werden. Zur Sicherung der Bewegungen musste man dem Stabe noch eine Führung geben. Das einfachste wäre scheinbar gewesen, das Rohr *B* so eng zu wählen, dass der Stab sich gerade in demselben auf- und niederschieben konnte. Aber nicht nur in diesem Falle, sondern auch dann, wenn viel weitere Röhren gewählt wurden, und der Stab überhaupt mit der Wand in Berührung kommen konnte, traten so starke Capillarwirkungen auf, dass eine regelmässige Bewegung sich nicht erzielen liess. Deshalb wurde um den unteren Theil des Stabes ein mit ihm durch eine Spur Wachs fest verbundenes, sternförmig ausgeschnittenes Platinblech gelegt und ihm ausserdem noch dadurch eine sicherere Führung gegeben, dass man auf das obere Ende von *d* eine Platte *c* legte, die in der Mitte ein so grosses Loch hatte, dass der Stab eben hindurch ging. Um die Electrode β in den Raum *A* einzuführen, wurde entweder der Querschnitt des Schliffes *d* grösser als der Querschnitt der Platte gemacht oder man schnitt das Rohr *A* zunächst entzwei, steckte die Platte in *A* mit dem sie tragenden Stab von oben durch *c* hindurch und schmolz dann das Rohr zusammen.

In α und ϵ resp. in α und δ taucht man die Poldrähne der Maschine.

Um den Rhythmus der Entladungen im Entladungsrohre zu verfolgen, was an den Lichterscheinungen in diesem selbst infolge seiner grossen Weite, vor allem, wenn die Entladungen unregelmässig erfolgen resp. sich auf einzelne Theile des Rohres beschränken, schwierig ist, empfiehlt es sich, ausser dem weiten Rohr noch ein zweites Rohr in den Stromkreis einzuschalten, man wählt dazu am besten eines von der Gestalt Fig. 2. Dasselbe ist aus einem weiteren Rohr durch Zusammenfallenlassen des mittleren Theiles vor dem Gebläse hergestellt. Das Rohr ist so weit evacuirt, dass es dem durchgehenden Strom einen minimalen Widerstand ent-

gegensetzt, a und b sind plattenförmige Electroden, sie bieten (s. w. u.) dem Strom einen geringeren Widerstand als Spitzen. Die gezeichnete Stellung ist ihnen gegeben, damit man sich stets leicht über die Stromrichtung orientiren kann. Der mittlere Theil des Rohres wird im rotirenden Spiegel beobachtet. Bei seiner relativ grossen Helligkeit und seinem geringen Querschnitt lässt sich leicht ein Urtheil über das schnellere oder langsamere Aufeinanderfolgen der Entladungen gewinnen.

Wir setzen bei den folgenden Versuchen stets voraus, dass die Evacuation sehr weit getrieben ist, so dass ein langer dunkler Raum die Kathode umgibt.

Lässt man einer negativen Platte k (α der Figur) eine positive Electrode a (β der Figur) entgegenschwimmen, die aus einem Drahte hergestellt ist, welcher bündig mit dem ihn umgebenden und in das Quecksilber tauchenden Glasrohr abgeschnitten ist, so treten folgende Erscheinungen auf:

Befindet sich a in grosser Entfernung von k , so ist auf a eine Kuppe positiven Lichtes vorhanden und Schichten lagern sich zwischen a und die Glimmlichtstrahlen, von denen schon die erste den Querschnitt der Röhre ganz erfüllt und stark gekrümmt ist. Schwimmt a in die Höhe, so ändern die Schichten nicht ihre Lage, verschwinden aber eine nach der anderen, sobald sie von der positiven Electrode durchbrochen werden; dies ist auch bei der letzten, der Kathode zunächst liegenden Schicht der Fall. Sobald das Drahtende diese durchsetzt hat, ist auf dem Ende des Drahtes a nur noch ein kleines Büschel positiven Lichtes zu sehen. Auch dieses wird kleiner und kleiner, ohne indess je ganz zu verschwinden, das positive Licht strömt so lange nach oben, bis das Ende der positiven Electrode die Grenze des dunklen Kathodenraumes um die negative Electrode durchbrochen hat, dann flüthet es auf einmal nach unten, wie ein kleiner leuchtender Wasserfall. Steigt die Anode noch etwas höher und nähert sich der negativen Platte, so hört die Entladung auf von ihr auszugehen und findet in äussert unsteter Weise

zwischen dem oberen Ende der Quecksilbersäule im *U*-rohr und *k* statt.

Ich fand also übereinstimmend mit Herrn Goldstein, dass, wenn eine positive Electrode sich der negativen nähert, zunächst das Ende der positiven Säule unverändert bleibt. Während er aber angiebt, dass, wenn man den positiven Pol dem negativen auf eine Entfernung nähert, welche gleich oder kleiner ist, wie das der vorhandenen Dichte entsprechende Intervall zwischen dem negativen Pol und der ersten positiven Schicht das positive Licht überhaupt verschwindet, so ergaben mir meine vielfach wiederholten Versuche, dass auf der positiven Electrode eine kleine Kuppe positiven rothgelben Lichtes erhalten bleibt, selbst dann, wenn die Electrode das Ende des positiven Lichtes auch weit überschritten hat. Nur allmählich wird sie kleiner und kleiner. Es scheint, als ob diese an der positiven Electrode anliegende Kuppe fest mit derselben verbunden ist.

Während sich die Art der Vereinigung von positivem und negativem Lichte am besten mit Electroden der eben angegebenen Form verfolgen lassen, so treten einige andere Erscheinungen weit deutlicher hervor, wenn man als bewegliche positive Electrode auch eine Platte wählt.

Lässt man die Anode der Kathode entgegenschwimmen, so sind alle Erscheinungen regelmässig, so lange die erstere noch nicht in den dunklen Raum um die Kathode gedrungen ist, d. h. es verschwindet Schicht auf Schicht und nachdem die letzte durchsetzt ist, bleibt eine kleine positive Lichtkuppe auf der Platte, die mit ihr in die Höhe steigt, aber allmählich immer kleiner wird. Tritt aber die Platte in den dunklen Raum, so beobachtet man stets eine Deformation der Kathodenschichten, das blaue Licht wird hinter die Kathode getrieben, während es sich sonst nur vor derselben befindet und an der Wand bildet sich ein schmaler Streifen positiven Lichtes, wie ihn auch Hittorf¹⁾ bei grosser Annäherung von Kathode und Anode beobachtet hat. Die Kathodenstrahlen selbst, die gewöhnlich von der Mitte der Ka-

1) Hittorf, Pogg. Ann. 136, p. 1 u. 197. 1869.

thode ihren Ursprung nehmen, werden ganz an den Rand derselben gedrängt, von dem sie wie ein Strahlenkranz ausgehen, während die Mitte der Kathode vollkommen dunkel erscheint¹⁾; Kathode und Anode ziehen sich ferner mit grosser Kraft an. Hat man sie einmal in Berührung gebracht und will man sie wieder trennen, so springen zwischen ihnen Funken über, während die Kathode dabei auf und nieder schwirrt.

Geht die Maschine sehr langsam, so treten, sobald die blaue Kathodenschicht durchbrochen ist, plötzlich ganz unregelmässige Entladungen auf, während deren grünes Licht an einzelnen Stellen des Rohres aufblitzt, gerade wie wenn man ein Rohr soweit evacuirt hat, dass überhaupt die Entladungen nur schwierig das Gas durchsetzen.

Einen Aufschluss über diese letzteren Erscheinungen verschafften Versuche, bei denen man die Pole der Influenzmaschine auf einen kleinen Abstand, etwa auf 3—5 mm näherte, und nun die untere Electrode an die andere herantreten liess. Sobald sich dieselben bis auf einen hinlänglich kleinen Abstand genähert hatten, geht ein Funkenstrom zwischen den Polen der Maschine über, während das Rohr dunkel erscheint. Lässt man dann den Abstand der Electroden zunehmen, so tritt plötzlich die Entladung wieder im Rohr ein, während zwischen den Polen der Maschine keine Electricität übergeht.

Schaltet man ausser dem Untersuchungsrohr noch die Vergleichsröhre ein, so sieht man, wenn die Funken zwischen den Polen der Maschine übergehen, in derselben an den Stellen, wo bei dem gewöhnlichen Durchgang der Entladung positives Licht auftritt, die Wände stark grün leuchten und umgekehrt. Es rührt dies daher, dass bei der Nähe der beiden Platten in dem Hauptentladungsrohre dieselben sich

1) Dieser Versuch zeigt, dass die Kathodenstrahlen durchaus nicht in der Richtung der Kraftlinien verlaufen. Letztere stehen bei zwei parallelen Platten senkrecht auf denselben und in dem zwischen ihnen gelegenen Raume findet auch der schnellste Abfall des Potentials statt; nichtsdestoweniger gehen aber die Kathodenstrahlen vom Rande der Platten aus.

wie ein Condensator verhalten, sie werden allmählig geladen, bis plötzlich die Entladung zwischen den Polen der Maschine auftritt und die gesammte, etwa die negative Electricitätsmenge, die auf der einen Electrode der Röhre aufgehäuft war, sich auf einmal durch das kleine Rohr rückwärts entlädt und dadurch das grüne Licht erzeugt.

Aus den besprochenen Versuchen folgt, dass in weit evacuirten Räumen die Entladung zwischen einer positiven und negativen Electrode, falls der Abstand unter eine gewisse Grenze gesunken ist, um so schwerer vor sich geht, je näher sie aneinander stehen.

Dies Resultat wurde bestätigt und ergänzt durch folgenden Versuch. Zwei Entladungsröhren (Fig. 4a u. 4b) werden zu gleicher Zeit mit der Pumpe verbunden und zwar wurde hier statt der gewöhnlich benutzten Töpler'schen eine Geissler'sche Pumpe verwendet. Die Röhren waren je 26 mm weit und 39 mm lang; in beide waren Electroden aus Aluminiumdraht eingeschmolzen, die bis auf einen 1 mm langen Theil mit Glas umhüllt waren. In dem einen Rohre *a* standen die Electroden 1 mm weit auseinander, in dem anderen *b* 20 mm weit. Die Röhren wurden nebeneinander in den Stromkreis der Inflenzmaschine geschaltet.

Bei hohen Drucken gingen die Entladungen nur in *a* über, bei niedrigen von etwa 5 mm und weniger gleichzeitig in beiden Röhren, bei noch niedrigeren allein in *b* und bei sehr starker Evacuation nur in *a*. Wurde in diesem Falle das Quecksilbergefäß der Pumpe gehoben und dadurch das in der Kugel derselben vorhandene Gas wieder in die Entladungsröhren gedrängt, so erfolgte die Entladung wieder in *b* und nicht in *a*. Das Verhalten bei hohen und mittleren Drucken folgt ohne Weiteres aus den gewöhnlichen Anschauungen, bei hohen Drucken macht sich die Influenz der beiden Electroden auf einander und die zwischen gelagerte Gasschicht geltend, bei mittleren verschwindet der Widerstand in der positiven Lichtsäule gegenüber demjenigen im negativem Licht; in der That unterscheiden sich ja bei den mittleren Drucken die beiden Röhren nur durch eine verschiedene lange positive Schicht, die keinen wesentlichen

Einfluss auf das Potential ausübt, das zur Entladung nöthig ist, so dass also in beiden Röhren gleichzeitig die Entladungen vor sich gehen können. Bei dem dritten oben erwähnten Druck hat sich der die Kathode umgebende dunkle Raum in dem die nahe aneinander stehenden Electroden enthaltenden Rohr so weit ausgebreitet, dass er die Anode vollkommen umhüllt. Dadurch wird dem Durchgang der Electricität ein grosser Widerstand entgegengesetzt und die Entladung geht durch das Rohr mit den weiter von einander abstehenden Electroden, in welchem der dunkle Kathodenraum noch nicht bis zur positiven Electrode reicht. Bei einer noch weiteren Evacuation umhüllt der dunkle Kathodenraum auch die Anode im Rohre *b* und nun müssen wieder die Entladungen leichter in dem Rohre mit den nahe aneinander stehenden Electroden übergehen, da hier ein kleinerer Theil des dunklen Raumes zu durchbrechen ist. •

Aus den oben aufgeführten Versuchen ergeben sich demnach folgende zwei wichtige Resultate:

1) Der dunkle Kathodenraum setzt der positiven Entladung einen grossen Widerstand entgegen.

2) Die Vereinigung der positiven und negativen Electricität findet in den Glimmlichtstrahlen statt.

Schon Hittorf¹⁾ hat aus Versuchen mit nahe aneinander stehenden Electroden auf die Existenz von Widerständen in der Nähe der Kathode geschlossen. Da er aber nicht den Abstand der Electroden veränderte, so konnte er noch nicht die für die Erklärung der Erscheinungen maassgebende Stelle der Widerstande bestimmen.

3. Erwärmung des Gases in verschiedenen Abständen von der Kathode.

Eine ganze Reihe von Versuchen wurde unternommen, um den Abfall der Erwärmung von dem negativen Pol nach der positiven Electrode hin zu untersuchen.

Dazu wurde zunächst eine bereits von G. Wiedemann und

1) Hittorf, Pogg. Ann. 136. p. 1 u. 197. 1869.

R. Rühlmann¹⁾ zu anderen Zwecken benutzte Methode verwandt. Die Löthstelle eines Thermoelementes, das aus zwei an den Enden aneinander gelötheten Eisen- und Neusilberdrähten bestand, wurde durch eine Feder gegen die äussere Wand der Röhre gedrückt, und man las die Ausschläge an einem stark astasirten Galvanometer ab. Diese geben ein Maass für die Erwärmung des Glasrohres, und letztere ist wiederum nahezu proportional der Erwärmung der benachbarten Gas-schichten. Die Versuche stellte man stets so an, dass das Thermoelement von der Electrode fort nach dem positiven Licht und über dasselbe hin und dann wieder in entgegengesetztem Sinne verschoben wurde; erst wenn die Ausschläge constant waren, wurden die Zahlen aufgeschrieben. Im folgenden sind stets die Unterschiede der Ausschläge A über einer Stelle des positiven Lichtes und den in verschiedenen Entfernungen E von der Kathode beobachteten eingetragen.

Als Maass für den Druck diente die Länge des dunklen Kathodenraumes.

In den Curven sind die Abscissen die Abstände von der Kathode, die Ordinaten die Galvanometerausschläge.

I. Eine erste Versuchsreihe wurde mit einem 25 mm weiten Rohr ausgeführt, das Glas war sehr dünnwandig, die Electroden waren kreisförmige Platten (Fig. 5).

Sehr weit evacuirt, dunkler Raum von etwa 37 mm, schwach erkennbar grünes Licht. Grenze des positiven Lichtes 210 (Curve a).

E	A	E	A	E	A
0	27	60	22	210	9
13	20	90	23	250	3
32	17	122	22	290	0
42	17	160	18		

Dunkler Raum 30 mm, kein grünes Licht, Grenze des positiven Lichtes bei 220. (Curve b.)

1) Pogg. Ann. 45. p. 35. 1872.

<i>E</i>	<i>A</i>	<i>E</i>	<i>A</i>	<i>E</i>	<i>A</i>
0	19	70	23	190	9
11	17	108	20	220	8
32	17	160	13	280	0

Dunkler Raum 20 mm, kein grünes Licht, Grenze des positiven Lichtes bei 200. (Curve c.)

<i>E</i>	<i>A</i>	<i>E</i>	<i>A</i>	<i>E</i>	<i>A</i>
0	23	70	18	140	5
20	17	95	13	200	4
32	19	105	10	280	0
48	17				

Dunkler Raum 14 mm, Grenze des positiven Lichtes bei 120. (Curve d.)

<i>E</i>	<i>A</i>	<i>E</i>	<i>A</i>	<i>E</i>	<i>A</i>
0	26	40	12	150	1
14	22	62	8	260	0
22	20	100	2		

Dunkler Raum 8 mm, Anfang des positiven Lichtes ca. 75. (Curve e.)

<i>E</i>	<i>A</i>	<i>E</i>	<i>A</i>	<i>E</i>	<i>A</i>
0	17	52	2	111	1
8	11	75	1	125	0
20	6				

II. Engere Röhre 18 mm weit (Fig. 6). Dunkler Raum 14 mm. Es tritt grünes Phosphoreszenzlicht auf, und zwar schon an der Grenze des dunklen Raumes, indes kann dieses nicht von den Kathodenstrahlen erzeugt werden, da diese nur von einem kleinen Theile der Kathode ausgehen und ein sehr wenig divergirendes Strahlenbündel bilden, das jedenfalls in einem Abstand von 14 mm noch nicht die Röhrenwandungen schneidet.

Die Grenze zwischen positivem und negativem Licht ist nicht zu bestimmen. Auch treten keine Schichten auf.

Fig. 6 f gibt die erhaltenen Werthe wieder, die horizontalen Dimensionen sind in der Zeichnung doppelt so gross und die verticalen halb so gross als in den vorhergehenden.

<i>E</i>	<i>A</i>	<i>E</i>	<i>A</i>	<i>E</i>	<i>A</i>
0	38	44	95	130	11
8	47	65	66	170	3
14	71	100	25	222	0
30	100				

Dunkler Raum etwa 10 mm, (Curve g).

<i>E</i>	<i>A</i>	<i>E</i>	<i>A</i>	<i>E</i>	<i>A</i>
0	51	40	112	130	11
10	71	60	86	180	2
16	92	100	32	220	0
22	102				

Dunkler Raum 8 mm. Nicht geschichtete Entladung.
(Curve h.)

<i>E</i>	<i>A</i>	<i>E</i>	<i>A</i>	<i>E</i>	<i>A</i>
0	25	25	40	85	0
4	32	40	21	120	0
12	42	65	5		

Dunkler Raum 4 mm.

<i>E</i>	<i>A</i>	<i>E</i>	<i>A</i>	<i>E</i>	<i>A</i>
10	13	20	7	125	0
5	15	70	2		

Der Gang der Curven und Zahlen ist in dieser zweiten Röhre ganz analog demjenigen, welchen wir bei der ersten Röhre gefunden haben.

III. Noch engeres Rohr, 11 mm weit. Dunkler Raum 11 mm.

<i>E</i>	<i>A</i>	<i>E</i>	<i>A</i>	<i>E</i>	<i>A</i>
0	37	25	53	110	4
6	43	60	20	190	0
10	55				

Dunkler Raum 8 mm.

<i>E</i>	<i>A</i>	<i>E</i>	<i>A</i>	<i>E</i>	<i>A</i>
0	39	23	29	70	9
6	44	33	22	110	3
13	39	55	7		

Dunkler Raum 6 mm.

<i>E</i>	<i>A</i>	<i>E</i>	<i>A</i>	<i>E</i>	<i>A</i>
0	16	18	19	80	5
6	21	40	7	150	0

Dunkler Raum 3 mm.

<i>E</i>	<i>A</i>	<i>E</i>	<i>A</i>	<i>E</i>	<i>A</i>
0	22	15	9	120	0
2	19	65	6		

Da auch bei diesem Rohr der Gang ebenso wie bei den vorigen ist, so theile ich keine Curven mit.

Alle die obigen Versuche ergeben, dass bei niederen Drucken, bei denen der dunkle Raum der Kathoden deutlich ausgebildet ist, folgendes gilt:

Die Wärmeproduction in der electrischen Entladung steigt erst ganz langsam von der positiven Electrode aus, dann schnell, um innerhalb der Glimmlichtstrahlen ein Maximum zu erreichen, von dort nimmt sie weiter bis zu einem relativen Minimum innerhalb des dunklen Raumes um die Kathode ab, dem aber weit höhere Erwärmungen entsprechen, als im positiven Lichte vorhanden sind. An der Kathode selbst erreicht, wie besondere Versuche zeigen, die Wärmeproduction sehr hohe Werthe.

Steigt der Druck, so rücken mit Abnahme der Länge des dunklen Kathodenraumes und Verkürzung der Glimmlichtstrahlen das Maximum und Minimum der Erwärmung immer näher zusammen, bis sie endlich mittelst der experimentellen Hilfsmittel nicht mehr getrennt werden können.

Um den in der oben angegebenen Weise erhaltenen, durch die Curven veranschaulichten, eigenthümlichen Gang der Erwärmung noch weiter zu prüfen, wurde folgende Vorrichtung benutzt. An das obere Ende des gewöhnlich die Electrode tragenden Schwimmers (Fig. 1) wurde ein Thermometer mit seiner Scala nach unten angeschmolzen, dasselbe hatte die Gestalt (Fig. 7). Der Quecksilberbehälter *a* ist cylindrisch 5 mm breit und 17 mm lang. Horizontal über

demselben ist zum Schutze gegen die Kathodenstrahlen ein kleiner Glimmerschirm *b* befestigt, den ein Paar um die Einschnürung *c* des Thermometers gelegte Platindrähte tragen. Da es sich bei den Messungen aber nicht um Temperaturen des Gases, sondern um die in der Zeiteinheit abgegebenen Wärmemengen handelt, so musste die Temperaturerhöhung in gleichen Zeiten beobachtet werden, wenn sich das Thermometer an verschiedenen Stellen des Rohres befand. Natürlich musste man dabei auch Correctionen für die Ausstrahlung und Zuleitung anbringen, dies geschah mittelst Beobachtungen vor dem Oeffnen und nach dem Schliessen des Stromes in der gewöhnlichen Weise.

Die Messungen wurden an einem etwa 140 mm weiten und 500 mm langen Rohre ausgeführt. Der dunkle Raum hatte eine Länge von ungefähr 35 mm.

Die folgende Tabelle gibt eine Uebersicht der bei drei Versuchsreihen (I, II, III) gefundenen Zahlen. Die einzelnen Reihen sind nicht unter einander dem absoluten Werthe nach vergleichbar.

E bedeutet den Abstand von der Electrode, *W* die beobachtete Temperaturerhöhung in einem beliebigen Maasse (meist in $\frac{1}{1000}^{\circ}$ in 1 Min. bei einem Strom von 100 mm Ausschlag).

I		II		III	
<i>E</i>	<i>W</i>	<i>E</i>	<i>W</i>	<i>E</i>	<i>W</i>
170	68	160	100	170	60
135	72	130	112	40	125
85	93	82	110	20	40
55	78	60	100	10	48
32	73	30	62		
20	45	14	20		
11	45				
5	54				

Berührte das Glimmerblatt die Electrode, so trat eine sehr starke Erwärmung ein.

Der Gang der Wärmeproduction, wie er sich aus den Messungen des Thermometers ergibt, ist also ganz derselbe, wie derjenige, welcher aus denjenigen mit dem Thermoelemente folgt. Von einem Minimum in der positiven Ent-

ladung steigt sie zu einem Maximum, sinkt dann zu einem Minimum, um an der Kathode selbst wiederum ein Maximum zu erreichen.

Die Ursachen des eben beschriebenen Ganges der Erwärmung sind nicht ohne weiteres zu bestimmen, indess lassen sich folgende Betrachtungen anstellen.

Für irgend einen von einem Strome durchflossenen Körper gilt die Gleichung:

$$\frac{\partial^2 V}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 V}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 V}{\partial z^2} = -4\pi\rho,$$

wo V das Potential an irgend einer Stelle, ρ die Dichte an derselben bedeutet. Hat man ein Rohr, dessen Axe die x -Axe ist, welches der Strom gleichmässig erfüllt, so wird nach der bekannten Voraussetzung:

$$\frac{\partial^2 V}{\partial y^2} = \frac{\partial^2 V}{\partial z^2} = 0, \quad \text{also} \quad \frac{\partial^2 V}{\partial x^2} = -4\pi\rho.$$

In gewöhnlichen Leitern ist nun $\rho = 0$, also $\partial V / \partial x$ constant oder für die Längeneinheit $V_0 - V_1 = \text{constant}$, wo die Constante proportional dem Widerstande w ist, also wenn a eine absolute Constante bedeutet, wird:

$$V_0 - V_1 = aw.$$

Auf gleiche Längen müssen daher auch bei gleichem Widerstande gleiche Wärmeproductionen stattfinden. Findet man, dass die Wärmeproduction nicht an allen Stellen eines Rohres constant ist, so liesse sich das einmal, wenn man $\rho = 0$ setzt, dadurch erklären, dass der Widerstand an verschiedenen Stellen des Rohres sehr verschieden ist.

Zunächst der Electrode hat man aber nach obigem eine sehr starke Wärmeproduction, dieselbe nimmt ab, um innerhalb des dunklen Kathodenraumes ein Minimum zu erreichen, dann steigt sie wieder bis zu einem Maximum innerhalb der Glimmstrahlen und sinkt dann wieder nach dem positiven Lichte zu.

Den Gang der Erwärmung aus der Aenderung des Widerstandes abzuleiten ist also nach unseren früheren Versuchen nicht möglich, gerade an denjenigen Stellen, wo sich der grösste Widerstand der Ausbreitung der positiven Electricität entgegensetzt, zeigt sich nicht die maximale Erwärmung.

Es sind nun noch zwei Möglichkeiten vorhanden entweder 1) es ist ρ nicht gleich Null, sondern es bewegt sich freie Electricität innerhalb des Rohres oder

2) ein Theil des Potentialgefälles wird an den Stellen, wo die Erwärmung ein Minimum ist, verwendet, um der Electricität eine gewisse kinetische Energie zu ertheilen, die dann an den Stellen der maximalen Erwärmung wieder verloren geht.

Welche von beiden Anschauungen die richtige ist, werde ich aus gesonderten Bestimmungen des Potentials innerhalb des Rohres zu ermitteln suchen.

4. Ablenkung der positiven Lichtsäule.

Für die Ablenkung des empfindlichen positiven Lichtes, wenn man das von der Entladung durchsetzte Rohr mit dem Finger berührt, die bald in einer Anziehung meist unregelmässiger Art, bald in einer gleichförmigen Abbiegung besteht, sind zwei Momente massgebend.

Das eine Moment ist die Veränderung der Vertheilung der freien Electricität auf der Wand der Glasröhre, durch die das Potential an der abgeleiteten Stelle erniedrigt wird und eine Hinbiegung der Entladung nach der betreffenden Stelle nach sich zieht: dies ist besonders bei hohen Drucken der Fall. Das zweite Moment ist die Ausbildung eines dunklen Raumes an der Stelle, wo positive Electricität in einen Leiter einströmt oder gebunden wird. Die Versuche mit der heranschwimmenden Electrode zeigen ja, dass dem Durchgang der positiven Electricität durch den dunklen Raum sich ein grosser Widerstand entgegensetzt und dass die Entladung sich rückwärts umbiegt. Sobald aber an einer Stelle die Wand abgeleitet wird, entsteht dort eine Kathode, Kathodenstrahlen gehen von ihr aus und es zeigt sich auf ihr das eigenthümliche röthliche Licht, naturgemäss muss sich auch um diese Stelle ein dunkler Raum bilden, der dem positiven Licht einen Theil der Röhre zum Durchgang versperrt und um welchen dasselbe dann umbiegt.

Auf ganz ähnlichen Gründen dürfte das Hellwerden einer Röhre beruhen, wenn man die Entladungen so ein-

richtet, dass das Rohr dunkel ist und dann dasselbe mit den Fingern umspannt oder einen Stanniolring herumlegt. Hier wird die ganze Wandung an der betreffenden Stelle zur Kathode und setzt dadurch den Entladungen einen grossen Widerstand entgegen, der natürlich mit einem entsprechenden Energieverlust verbunden ist, und ein helleres Leuchten des Gases nach sich zieht.

Auf dieselbe Ursache möchte ich auch die starken, sonst so sonderbaren Erwärmungen in einem ein Entladungsrohr umgebenden Calorimeter¹⁾ zurückführen, wenn man starke Entladungen hindurchsendet und einen guten, mit der Erde verbundenen Leiter als calorimetrische Flüssigkeit anwendet. Die gebundenen Mengen Electricität werden besonders bei Einschaltung von Funkenstrecken immer grösser und dadurch die Bildung der dunklen Räume wesentlich befördert, sodass hier die Widerstände für den Durchgang der Entladung in hohem Grade anwachsen müssen.

5. Einfluss eines starken Magneten auf die Entladung.

Aus den eben erhaltenen Resultaten lassen sich auch Erscheinungen erklären, die eintreten, wenn man die Entladungen dem Einfluss eines starken Electromagneten aussetzt.

Verwandt wird am besten ein cylinderförmiger mit einem spitzen Pol, der durch eine Drahtspirale magnetisirt wird. Bekanntlich wird durch einen solchen Magneten das positive Licht in Curven gelegt, die ungefähr denen entsprechen, welche ein an beiden Enden fester biegsamer Stromleiter annehmen würde, während das Glimmlicht sich so verhält, als ob das eine Ende des Leiters fest wäre.

Ich erzeugte in einem weiten, stark evacuirten Rohre geschichtete Entladungen und rückte allmählich von der positiven Polplatte *a* aus den einen Pol des eben erwähnten Electromagneten vor. Dann treten zunächst in positivem Licht die bekannten Gestalten auf und die Entladung erscheint durchweg im rotirenden Spiegel continuirlich. Nähert man den Magneten dann weiter dem negativem Pol, so wird das Glimmlicht zur Seite gedrängt, wie man an dem auftretenden grü-

1) E. Wiedemann, Wied. Ann. 10. p. 224. 1880.

nen Licht an der Wand beobachten kann, und das positive Licht mit seinen Schichten bewegt sich in freilich etwas deformirter Gestalt in den vom Glimmlicht entblösten Raum. Die Form der Entladung gibt die Fig. 8. Die Einbiegung bei b entspricht dem darunter befindlichen Magnet.

Kommt der Magnet noch näher an die Kathode und zwar soweit, dass die Zunge a gerade bis an die Grenze des dunklen Kathodenraumes reicht, so fällt sie plötzlich herunter, vereint sich an der Stelle, wo die Glimmstrahlen die Wand schneiden mit diesen und die Entladungen werden discontinuirlich, so dass also in diesem Falle ein weit höheres Potential zur Entladung erforderlich ist, als im ersten, oder sich ein bedeutender Widerstand entwickelt.

Diese Versuche scheinen mir zunächst zu beweisen, dass für die Ausbildung und Lage des positiven Lichtes nicht sowohl die Lage des positiven und negativen Poles massgebend ist, als vielmehr die Ausbildung der von dem negativen Pole ausgehenden Glimmlichtstrahlen und dass je nach ihrer Entwicklung und Lage überhaupt die Entladung einen höheren oder geringeren Grad von Discontinuität zeigt.

Die obige Beobachtung über den Uebergang aus der continuirlichen Entladungsform in die discontinuirliche stimmt vollkommen mit den früher gewonnenen Resultaten bei der Annäherung der positiven Electrode an die negative überein. Bezeichnen wir als die positive Richtung der Glimmlichtstrahlen, die von der hellen Kathodenschicht ausgehende, so traten viele Entladungen auf, so lange eine Vereinigung der positiven Electricität in der negativen Richtung mit den Glimmstrahlen stattfinden konnte; sobald das nicht mehr der Fall war, traten weit weniger Entladungen auf. Gerade ebenso ist es hier, so lange die Glimmlichtstrahlen nicht alle von der A xe des Rohres nach der Wand abgebogen sind, kann das positive Licht sich noch mit ihnen in negativer Richtung vereinen. Sobald aber eine vollkommene Abbiegung erfolgt ist, haben wir gerade denselben Fall, wie wenn sich die positive Electrode hinter der hellen Kathodenschicht befindet und die Entladung wird discontinuirlich.

6. Ueber das Wesen der Kathodenstrahlen.

Bereits in meiner ersten Arbeit über electriche Entladungen habe ich gezeigt, dass die Kathodenstrahlen nicht an der Bildung des Stromes und der Ueberführung der Electricität einen wesentlichen Einfluss nehmen können. Die Stromstärke in einem Kreise, in den ein Entladungsrohr eingeschaltet war, blieb nämlich merklich dieselbe, mochte man die Kathodenstrahlen sich frei ausbreiten lassen oder aber durch ein in den Weg gestelltes Glimmblatt auffangen. Neue von Hertz¹⁾ in anderer Weise angestellte Versuche haben zu ganz demselben Resultate geführt.

Als was sind aber die Kathodenstrahlen aufzufassen?

An den oben citirten Stellen habe ich nachzuweisen gesucht, dass die von Crookes, Puluj und Anderen aufgestellte Anschauung, dass die Kathodenstrahlen in von der Electrode losgerissenen und fortgeschleuderten Theilchen beständen, nicht stichhaltig sei. Weitere Gründe sind von Goldstein²⁾ und Hertz angeführt worden. Nichtsdestoweniger beharrt Hr. Puluj in späteren Publicationen, ohne auch nur einen Versuch zu machen, unsere Einwände zu widerlegen, ja vielfach ohne dieselben zu citiren, auf seiner alten Ansicht. Die Fortführung der Theilchen der Electroden längs der Kathodenstrahlen ist eine secundäre Erscheinung, die ebenso wenig mit der Fortpflanzung der ihnen entsprechenden Bewegung zu thun hat, als das Fortfliegen einer Kanonenkugel mit der Ausbreitung des Schalles, der dort durch die Explosion erzeugt wird.

1) Hertz, Wied. Ann. 19. p. 782. 1883.

2) Goldstein, Wied. Ann. 12. p. 263. 1881. In einem Referat in den Fortschritten der Physik. 1880 über meine Wied. Ann. 10. p. 802 publicirte Arbeit gibt Hr. Goldstein an, ich hätte fälschlich aus den Versuchen von Wheatstone und von v. Zahn Gründe gegen die Bewegungen in den Kathodenstrahlen angeführt und polemisirt dagegen. Eine aufmerksame Lectüre der betreffenden Stelle zeigt aber, dass meine Betrachtungen nur die Bewegungen in der gewöhnlichen Strombahn betreffen, wie dies z. B. aus der Anmerkung p. 246 hervorgeht: „Dieselben Betrachtungen, welche ich bereits Wied. Ann. 9. p. 160 zum Nachweis, dass in der Richtung des Stromes keine Fortführung von Theilchen stattfindet, anstellte, hat auch Hr. Goldstein bei der Besprechung der Vorgänge an der negativen Electrode wiederholt angestellt.“

Ich glaube, wir können, im Anschlusse an die früher ausgesprochenen Anschauungen, die sämtlichen Eigenschaften der Kathodenstrahlen aus der Annahme erklären, dass die Kathodenstrahlen Lichtstrahlen mit sehr kleiner Schwingungsdauer darstellen.¹⁾

1) Aus Versuchen von E. Goldstein²⁾, die theils von mir selbst³⁾, theils von Spottiswoode und Moulton⁴⁾ bestätigt worden sind, lässt sich nachweisen, dass die Bewegungen in den Kathodenstrahlen in ganz bestimmter Weise gegen die Richtung derselben orientirt sein müssen.

Die Versuche ergaben einmal, dass die Kathodenstrahlen das positive Licht unaufgehalten durchsetzen können, falls ihre Bewegungsrichtung in diejenige des positiven Lichtes fällt und ferner, dass, wenn man eine Stelle der Wand ableitend berührt und dadurch dieselbe dort zur Kathode macht, Schatten der positiven Schichten durch die von der Wand ausgehenden Strahlen entworfen werden. Bei dieser Versuchsanordnung durchsetzen die Kathodenstrahlen die positive Lichtsäule in einer zu ihr senkrechten Richtung. Mit Spottiswoode und Moulton diese Phänomene darauf zurückzuführen, dass in den Schichten grössere Mengen von Materie als in den zwischen ihnen liegenden dunklen Räumen aufgehäuft seien, ist nach den zuerst angeführten Versuchen nicht statthaft. Denn wenn die Kathodenstrahlen die Schichten in longitudinaler Richtung durchsetzen, so müssen sie durch grössere Mengen Materie hindurchgehen, als wenn dies in transversaler Richtung geschieht.

Da also in dem zweiten Falle eine gegenseitige Störung statthat, in dem ersten aber nicht, so ist anzunehmen, dass die Bewegungen der positiven Entladung und der Kathodenstrahlen gegeneinander orientirt sind. Da ferner Störungen

1) Dass die Kathodenstrahlen in Aetherwellen bestehen, habe ich schon Wied. Ann. 9. p. 160 und Wied. Ann. 10. p. 251 zu begründen gesucht, die Herren Goldstein und Hertz haben sich dieser Ansicht angeschlossen.

2) E. Goldstein, Wien. Ber. 74. p. 413. 1876. Hr. Goldstein hat keine Schlüsse an seine Versuche geknüpft.

3) E. Wiedemann, Wied. Ann. 10. p. 237. 1880.

4) Spottiswoode und Moulton, Beibl. 7. p. 725. 1883.

bei Bewegungen besonders dann auftreten, wenn dieselben einander parallel erfolgen, so muss die Bewegung in den Kathodenstrahlen senkrecht zu derjenigen im positiven Lichte sein.

Die Bewegung im positiven Lichte können wir uns hervorgerufen denken durch eine dielectricische Polarisation, welche von der positiven Electrode ausgeht und welcher dann ein Strom von positiver Electricität folgt¹⁾. Diese Bewegung ist jedenfalls longitudinal, die Bewegung in den Kathodenstrahlen demnach eine transversale.

Als eine Interferenz im gewöhnlichen Sinne des Wortes ist indess die Absorption der Kathodenstrahlen nicht aufzufassen, sondern als eine Uebertragung der Bewegung auf andere, bereits in derselben Richtung bewegte Theilchen.

2) Wenden wir uns nun zu der Unfähigkeit der Kathodenstrahlen, irgend grössere Schichten von Materie zu durchdringen, d. h. zu der Absorption der Kathodenstrahlen.

Wir finden, dass jeder feste Körper, sei er ein Leiter oder ein Nichtleiter, schon in den allerdünnsten Schichten für die Kathodenstrahlen vollkommen undurchlässig ist.

Hertz hat l. c. nachgewiesen, dass, wenn er in den Weg der Kathodenstrahlen Natrium- oder Quecksilberdämpfe brachte, diese ihrer Weiterverbreitung ein vollkommenes Hinderniss bereiteten und er vermuthet, dass das Nichtauftreten der Kathodenstrahlen bei höheren Drucken in einer Absorption derselben durch die Gase selbst bedingt sei.

Eine Absorption ist für die ultravioletten Strahlen in der Luft von Cornu²⁾ auf das Entschiedenste nachgewiesen worden; für Wasserstoff liegen noch keine Versuche vor, doch erscheint eine vermehrte Absorption im Ultraviolett aus spectralanalytischen Gründen wahrscheinlich.

Auch schon a priori ist es wahrscheinlich, dass eine allgemeine Absorption der Lichtstrahlen um so eher eintritt, je kleiner ihre Schwingungsdauer, je grösser also die Zahl der Schwingungen ist, die ausgeführt werden, wenn der Lichtstrahl um eine bestimmte Strecke fortschreitet.

1) E. Wiedemann, Wied. Ann. 10. p. 250. 1880 und weiter unten.

2) Cornu, C. R. 88. p. 1285. 1879. Beibl. 4. p. 40. 1880.

Eine Absorption findet dann statt, wenn zwischen den Schwingungen der Aetherhüllen des Körpermoleküls und denen des freien Aethers in Bezug auf Schwingungsdauer und Schwingungsrichtung gewisse Beziehungen bestehen; es ist klar, dass bei gleichem Zustande des Körpers solche um so häufiger eintreten, je grösser die Zahl der Aetherschwingungen auf der Längeneinheit ist. Dem Product aus der Zahl der Aetherschwingungen auf der Längeneinheit und der Körpermoleküle in der Volumeneinheit muss caeteris paribus die Stärke der Absorption entsprechen. Daher ist die Zahl der Körper, welche im Ultraviolett ein continuirliches Absorptionsspectrum liefern, eine viel grössere, als die Zahl derer, welche die sichtbaren Strahlen und auch das Ultraroth absorbiren. Absehen muss man dabei natürlich von der Absorption bestimmter Strahlengattungen, d. h. der Erzeugung von Absorptionsstreifen.

3) Mit der Absorption der Strahlen hängt unmittelbar zusammen ihre grosse Fähigkeit, Phosphorescenz und Fluorescenz¹⁾ zu erregen, sowie chemische Zersetzungen einzuleiten.

Ein solches Fluorescenz- oder Phosphorescenzlicht der Gase, welche von den Kathodenstrahlen durchsetzt werden, ist es auch, das uns den Weg derselben verfolgen lässt. Die Aetherhüllen der Gasmoleküle, auf welche sie treffen, werden in Schwingungen versetzt und senden dann Licht aus. Da die Kathodenstrahlen an sich eine sehr grosse Energie besitzen, also bei der Absorption eine grosse Energie an die Gase abgeben, so erscheint es nicht wunderbar, dass der Wasserstoff das Linienspectrum und nicht das Bandenspectrum in den Kathodenstrahlen zeigt, dass im Stickstoff eine blaue Färbung überwiegt u. s. f. Mit stark abnehmendem Drucke nimmt die Helligkeit der Kathodenstrahlen ab, weil die Zahl der leuchtenden Gastheilchen sich vermindert.

4) Wir finden, dass da, wo wir eine negative Electrode erzeugen, sei es direct durch Zuführung negativer Elec-

1) Die Ansicht von Hrn. Goldstein, dass die Enden der Kathodenstrahlen, da wo sie eine feste Wand schneiden, sich mit einer Schicht ultravioletten Lichtes bedecken, scheint mir nicht sehr wahrscheinlich.

tricität, sei es, indem wir die Wand an der betreffenden Stelle ableiten und dadurch eine Bindung positiver Electricität hervorrufen, dass sich die metallische Electrode meist und die Glaswand stets mit einem hellen Scheine bedeckt, der bei spectroscopischer Untersuchung die Natriumlinien und die Wasserstofflinien und zwar von diesen vor Allen die rothe zeigt, während in den Kathodenstrahlen selbst, wie erwähnt, die blauen Theile des Spectrums überwiegen.

Im höchsten Grade unwahrscheinlich ist es aber, dass bei den secundären Kathoden an der Wand immer eine so hohe Temperatur erzeugt wird, wie der Dissociation des Wasserdampfes entspricht. Die an der Austrittsstelle der Kathodenstrahlen erzeugten, sehr lebhaften Aetherbewegungen werden wohl auch hier primäre Aetherbewegungen im festen Körper hervorrufen, welche dann erst secundär zu Dissociationen und Temperatursteigerungen führen. Da an der Electrode selbst die Zahl der Theilchen grösser als im Rohr ist und die Wand fortdauernd Energie aufnimmt, so kann dort das Gas selbst nur eine relativ kleinere Energiemenge pro Molecül aufnehmen, als in dem freien Gasraum; daher sind denn auch hier die rothen Wasserstofflinien relativ heller, als in den Kathodenstrahlen selbst.

5) Die von mir aufgefundene¹⁾ und von Goldstein²⁾ als Reflexion der Kathodenstrahlen gedeutete Erscheinung erklärt sich aus der Natur derselben als Lichtstrahlen ohne weiteres.

6) Die von Goldstein³⁾ eingehend untersuchte „Deflexion“ besteht darin, dass, wenn Kathodenstrahlen an einer anderen Kathode vorbeigehen, sie dort eine Abbiegung, erfahren. Das Phänomen ist ganz ähnlich demjenigen, welches eintreten würde, wenn ein Lichtstrahl an einem Körper vorbeigeht, welcher von einer Atmosphäre mit von innen nach aussen abnehmender Dichte, oder veränderlicher Spannung umhüllt ist. In der That

1) E. Wiedemann, Wied. Ann. 10. p. 236. 1880.

2) Goldstein, Wied. Ann. 15. p. 246. 1882.

3) Goldstein, Eine neue Form electrischer Abstossung. Berlin, Springer. 1880. Beibl. 4. p. 822. 1880.

Ann. d. Phys. u. Chem. N. F. XX.

besteht nach den im Obigen gegebenen Erörterungen über die Widerstände des positiven Lichtes rings um die Electrode ein von innen nach aussen sich verändernder Raum, der sehr wohl solche Ablenkungen von Strahlen erzeugen kann, wenn er von denselben durchsetzt wird.

7) Die mechanischen Wirkungen der Kathodenstrahlen, soweit etwa die Bewegungen von Flächen, auf welche sie treffen, nicht von Wärmewirkungen herrühren, erklären sich aus Maxwell's Entwicklungen, nach denen ein Lichtstrahl an seiner Vorderfront einen Druck ausübt, der numerisch gleich der Energie in der Volumeneinheit ist.

Ich habe früher aus Messungen über die Erwärmung an der Kathode berechnet, einen wie hohen Werth diese Energie besitzen kann; was auch unter anderen daraus folgt, dass bekanntlich im Focus einer halbkugelförmigen Kathode Platinblech zum hellen Glühen, Glas zum Schmelzen gelangt. Bei letzteren Phänomenen ist es sehr wesentlich, dass in den weit evacuirten Räumen die von den Kathodenstrahlen an das Blech abgegebene Wärmemenge nur äusserst langsam durch Convection von der umgebenden Luft fortgeführt wird.

8) Die gegenseitige Abstossung zweier Kathodenstrahlen wie sie von Crookes beobachtet worden ist, und die, wie ich selbst habe constatiren können, unter den von ihm angegebenen Verhältnissen, d. h. bei starken Entladungen, und wenn die Strahlen einen kleinen Winkel miteinander bilden, wirklich eintritt, während bei einem Zusammenstossen unter stumpfem Winkel ein Durchkreuzen sich zeigt, lässt sich aus dem auf die Vorderfläche einer Lichtwelle ausgeübten Drucke ableiten.

9) Die Ablenkung der Kathodenstrahlen durch den Magnet hat schon Hertz (l. l.), freilich ohne sich bestimmter darüber zu äussern, mit der Drehung der Polarisations-ebene zusammengestellt; ich glaube, dass unter der oben aufgestellten Annahme über die Natur der Kathodenstrahlen sich die beiden Phänomene in der That in einen gewissen Zusammenhang bringen lassen.

Es sei SN (Fig. 9) ein Magnet, durch dessen Axe wir einen

etwa in der Ebene des Papierees schwingenden Lichtstrahl hindurchsenden, dann werden seine Schwingungen, wenn wir vor den Nordpol N einen Glaskörper legen, so abgelenkt, dass ihr oberes Ende nach vorne gedreht wird.

Denken wir uns nun den Strahl statt in der Richtung SN verlaufend, in einer Richtung senkrecht zur Ebene des Papierees fortschreitend, so muss eine ebensolche Drehung stattfinden, denn die Lage der Aetherschwingungen gegenüber dem Magnet bleibt ungeändert. Der Lichtstrahl muss aber stets senkrecht zu der Schwingungsrichtung stehen, wird also diese gedreht, so muss auch der Lichtstrahl gedreht werden, oder er erfährt eine Abbiegung, indem er sich von N aus in die Höhe richtet.

Dass diese Drehungen in Luft bei den gewöhnlichen Lichtstrahlen noch nicht beobachtet worden sind, dagegen bei den Kathodenstrahlen einen so grossen Werth erreichen, lässt sich zum Theil wohl folgendermassen erklären.

Die Drehung der Polarisationsebene α ist unter sonst gleichen Umständen ausgedrückt durch

$$\alpha = \frac{A}{\lambda^3} + \frac{B}{\lambda^4} + \dots$$

wo $A, B \dots$ Constante sind und λ die Wellenlänge bedeutet.

α erreicht also um so grössere Werthe je kleiner λ ist und steigt viel schneller als dieses selbst.

Doch kann hierin nicht allein der Grund für den Unterschied im Verhalten der Kathoden- und der gewöhnlichen Lichtstrahlen liegen. Wäre die Drehung der Lichtschwingungen gleich gross, wenn sie in der durch sie selbst und den Lichtstrahl gelegten Ebene oder in einer zu dieser senkrechten erfolgt, so müsste dieselbe auch deutlich zu beobachten sein, wenn man eine Säule Faraday'schen Glases äquatorial zwischen die Pole eines kräftigen Electromagnetes legt, die von dem Spalt eines Collimaterfernrohres kommenden Strahlen hindurchsendet und durch ein Beobachtungsfernrohr mit Fadenzkreuz auffängt. Versuche in dieser Richtung haben mir aber nur negative Resultate gegeben.

7. Ueber die positive Entladung und die Schichtenbildung.

Noch möchte ich mit einigen Worten einer Anschauung erwähnen, welche ich mir über die Ursache der Schichten gebildet habe, und die für eine Reihe von Erscheinungen an denselben eine Erklärung gestattet und mit deren weiterer Ausführung ich augenblicklich beschäftigt bin.

Um die negative Electrode bildet sich, wie wir sahen, ein Raum aus, in welchem das Gas in einem wesentlich anderen Zustande sich befindet als im übrigen Theile des Rohres. An der positiven Electrode ist eine dielectrische Polarisation vorhanden, welche bei der Entladung eine Veränderung erfährt, diese und nicht etwa eine Schallwelle pflanzt sich fort und ihr folgt dann ein Strom freier Electricität.¹⁾ Gelangt die sich fortpflanzende dielectrische Polarisation an die Umgebung der Kathode, so wird sie, wie jede Spannung, reflectirt und es entstehen bei dem Rückgang Interferenzen, die nachströmende Electricität findet demnach Stellen maximaler und minimaler Bewegung, in ersterer wird sie sich in anderer Weise verhalten als in letzteren, an ersteren nehmen wir Leuchten des Gases wahr, an letzteren nicht.

Da die Anode selbst stets ein Punkt maximaler Bewegung sein muss, so entspricht ihr eine Schicht, ein heller Punkt, und zwar selbst dann, wenn der Abstand der Anode von den reflectirenden Theilen um die Kathode so klein geworden ist, dass keine sonstigen Interferenzen mehr auftreten können; daher finden wir das Ende der positiven Electrode auch dann noch von einer Lichtkuppe bedeckt, wenn sie bereits die letzte Schicht durchbrochen hat.

Als Ausgangspunkt der Reflexion haben wir aber nicht eine unendlich dünne Schicht aufzufassen, sondern eine solche von beträchtlicher Stärke, die sich von der nach der Kathode zu gelegenen Grenze der hellen Kathodenschicht nach dem positiven Licht hin erstreckt. Je breiter diese Schicht wird, um so breiter müssen auch die Stellen maximaler Bewegung sein, je schmaler um so schärfer; so finden

1) Vgl. hierzu die Ausführungen Wied. Ann. 10. p. 245 und die Reclamation von W. Siemens, Wied. Ann. 29. p. 117. 1883.

wir denn auch bei hohen Drucken und schmaler heller Kathodenschicht scharfe Schichten, bei niederen Drucken und breiter Kathodenschicht, verwaschene Schichtungen; auch die Lichtvertheilung in den Schichten erklärt sich hieraus.

Sind an der Anode zu grosse Electricitätsmengen angehäuft oder strömen dieselben zu schnell nach, so bilden sich infolge der unregelmässigen Bewegungen keine Schichten aus.

Die Auffassung von Hrn. Goldstein, dass jede einzelne Schicht sich wie ein Leiterelement mit Anode und Kathode verhält, scheint mir nur eine Umschreibung gewisser in den Schichten beobachteter Erscheinungen zu sein, nicht aber eine Erklärung derselben zu liefern. Die Anode und Kathode der Schicht würde sich nach der obigen Betrachtungsweise auffassen lassen, als Eintritts- und Austrittsstelle von Electricität in Gasschichten in einem eigenthümlichen Bewegungs- oder Spannungszustande.

Es könnte scheinen, als ob sich den obigen Entwicklungen gewisse Schwierigkeiten entgegenstellen, wenn die positive Electrode zur Erde abgeleitet, die negative dagegen mit der Electricitätsquelle verbunden ist.

Ich möchte glauben, dass sich für diesen Fall die Erscheinungen in folgender Weise erklären. Unter dem Einfluss der auf der negativen Electrode aufgehäuften negativen Electricität, resp. ihr entzogenen positiven, entwickelt sich ausgehend von der sie umgebenden hellen Kathodenschicht eine dielectriche Polarisaton. Der hohe, experimentell nachgewiesene, Widerstand in der dunklen Kathodenschicht widersetzt sich zunächst der Ausgleichung der Electricität nach der negativen Electrode hin. Die dielectriche Polarisaton breitet sich daher nach der positiven Electrode hin aus, wo eine Bindung freier Electricität eintritt. Ist die Spannung derselben hinlänglich hoch angestiegen, so findet die Entladung in der oben erörterten Weise statt. Die in diesem Fall gefundene, weit regelmässiger Ausbildung der Schichten hat ihren Grund in der geringen Menge angehäufter freier Electricität auf der positiven Electrode, die weit regelmässiger abfliesst, als wenn von der Electricitätsquelle stets neue Mengen zu der Electrode hin gelangen.

8. Weitere Beobachtungen über den Einfluss des Magneten auf die Entladungen.

Eine Reihe von Messungen und Beobachtungen galt dem Verhalten der Entladung unter dem Einfluss schwacher Magnete. Dabei bin ich zum Theil zu Resultaten gelangt, die von denen früherer Beobachter abweichen, resp. dieselben ergänzen.

Zu den Versuchen wurde ein 25 mm weites und 410 mm langes Rohr benutzt mit plattenförmigen Electroden, das sehr weit evacuirt wurde.

Die Kathode k (Fig. 3) war isolirt mit dem negativen Pol verbunden, die Kathode a dagegen durch einen längeren, befeuchteten Bindfaden zu der Erde abgeleitet, ebenso wie der positive Pol der Maschine selbst. Um k trat zunächst ein dunkler Raum ein, der bis b reichte, ihn durchsetzten die Kathodenstrahlen, die in einem schmalen, schwach divergirenden Bündel von der Mitte der Platte k ausgingen. Bis in die Mitte des Raumes kb hatten sie ein weissliches Aussehen, dann aber eine mehr bläuliche Farbe. Von b selbst aus ging von der ganzen Oberfläche der betreffenden Kathodenschicht ein bläulicher Lichtschein, die Glimmlichtstrahlen, durch den hin man die Kathodenstrahlen verfolgen konnte. Um a waren etwa 3 bis 4 wolkige Schichten gelagert. Die Röhre zeigte an den Wandungen ein helles grünes Licht und zwar von b bis a hin, sodass auch hier die eigentlichen Kathodenstrahlen das positive Licht durchsetzen ohne irgend welche Hindernisse zu erfahren, und dieses sich auch durch die Kathodenstrahlen ungehindert ausbreiten kann.

Nähert man einem solchen Rohre einen Stabmagneten mit dem einen Pol, so wird auf der Wandung desselben grünes Licht sichtbar, das anzeigt, dass die Kathodenstrahlen und das blaue Glimmlicht bekanntlich so abgelenkt werden, dass ein unter die Röhre gestellter Nordpol sie nach rechts wirft, wenn man von der positiven Electrode aus nach dem negativen Ende hinblickt.

Weit deutlicher treten aber die Erscheinungen auf, wenn man statt des Stabmagneten einen Hufeisenmagneten mit möglichst nahe aneinander liegenden Polen verwendet, am besten

einen kleinen Jamin'schen Lamellar-Magneten, und ihn so stellt, sodass die Röhre äquatorial steht. Hierbei sind zwei Fälle zu unterscheiden.

1) Die beiden Pole des Magneten bewirken eine Ablenkung der Entladung der Art, dass Glimmlicht und Kathodenstrahlen auf beiden Seiten nach der Wand hin abgelenkt werden oder

2) beide Pole lenken die Strahlen nach der Mitte hin.

1) Im ersten Falle zeigt sich, wenn der Magnet sich zwischen der Anode und der Grenze des dunklen Raumes befindet, auf der Wand ein grüner Lichtmond, der von zwei Ellipsen begrenzt ist. Diese Ellipsen werden erzeugt durch Ebenen, welche geneigt gegen die Axe des Rohres durch das Rohr hindurchgelegt werden. Der perspectivische Anblick ist der in Fig. 10 wiedergegebene, c ist die betreffende Fläche, af und bd die beiden Grenzen. Die von der negativen Electrode weiter abstehende Grenze ist die hellere, beide sind aber scharf begrenzt. Die Lichtlinie db reicht nicht ganz bis an das Ende von df , sondern schneidet diese Linie. Aber auch die Linie af umgiebt nicht ganz das Rohr, sondern endet da, wo der Magnet sich befindet, indem sie zugleich sich ein wenig so umbiegt, sodass sie der Röhrenaxe paralleler wird.

Nähert man den Magneten von der Anode her der Kathode, so rücken die beiden Grenzen um so näher aneinander, je näher man den Magneten der negativen Electrode bringt, bis sie zuletzt fast vollkommen zusammenfallen.

Solange indess die Magnetpole sich nicht ganz nahe an der Grenze der dunklen Kathodenschicht befinden (in einem Falle, solange sie etwa 12 mm von derselben entfernt waren), bleibt die Neigung des grünen Ringes gegen die Röhrenaxe von der positiven Electrode an constant und beträgt im obigen Falle $\text{arc. tg. } \frac{3}{4}$. Nähert sich der Magnet aber der dunklen Schicht, so nimmt die Neigung beträchtlich ab und erreicht an der Grenze des dunklen Raumes den Werth $\text{arc. tg. } \frac{3}{4}$.

Sobald die Magnetpole die Grenze des dunklen Kathodenraumes etwas überschritten haben, wird die Lichtfigur

verwaschen, reducirt sich auf einen Lichtfleck, und dieser entfernt sich mit Annäherung des Magneten an die Electrode immer weiter von dem Pol.

Die Erscheinung tritt bei allen Drucken auf, die unterhalb einer gewissen Grenze liegen. Dabei ist die Entfernung des Magnetes von der Electrode, von welcher an die Ablenkung der Art erfolgt, dass die halbmondförmigen Figuren sich bilden, um so grösser, je weiter die Evacuation; offenbar weil der dunkle Raum sich immer weiter und weiter ausbreitet.

Verfolgt man die Abbiegung der Kathodenstrahlen genauer, so zeigt sich, dass sie nur von da an stattfindet, wo die Farbe derselben aus dem Weisslichen in das Bläuliche übergeht.

Da aber die Ablenkung des Ringes in so hohem Grade von der Stellung des Magnets gegenüber der Electrode bedingt ist und fast gar keine Ringbildung stattfindet, wenn sich der Magnet hinter der Grenze des Glimmlichtes befindet, so zeigt dies, dass die Kathodenstrahlen sich innerhalb des dunklen Raumes ganz anders verhalten, als wenn sie denselben einmal durchsetzt haben. Einer jeden seitlichen Verschiebung derselben steht an erstem Orte ein weit grösserer Widerstand entgegen.

Wohl möglich ist auch, dass die Glimmstrahlen, die ausserhalb des dunklen Raumes sich befinden, bei der Bildung des grünen Ringes eine Rolle mitspielen.

2) Im zweiten Falle, wo beide Magnetpole a und b die Strahlen nach der Mitte hin ablenken, sodass dieselben dort zusammengedrängt werden, erscheint ein heller Lichtstreif, der von der Verbindungslinie der Pole ausgehend, sich nach der positiven Electrode hin erstreckt. Seine Gestalt ist etwa die Fig. 11. Von der Nähe der Magneten an ist er bis δ , wo seine beiden Grenzen α und β sich schneiden, scharf begrenzt, von da an erscheint er von etwas verwaschenem Lichte begleitet.

Auch diese Erscheinung tritt am deutlichsten hervor, wenn die Magnetpole sich in einiger Entfernung von der Kathode befinden.

Eigenthümliche Phänomene treten dann auf, wenn man

zunächst durch einen unter dem Rohr angebrachten Magnet die sichelförmige Gestalt erzeugt hat und diesem von oben den einen Pol eines Stabmagneten nähert. Dann erfährt die innere schwächere Grenze nur ganz schwache Verschiebungen, während die äussere starke in hohem Grade deformirt wird.

Die Gestalt der Grenze war die Fig. 12 wiedergegebene ... ist die schwächere, nahe der Kathode gelegene, — — — die stärkere auf der Wand des Rohres gesehen. Das Stück *nm* lag schon ursprünglich auf derselben Seite des Rohres, auf der es sich noch befindet, während das Stück *ml* von der anderen Seite des Rohres hinübergebogen ist, also eine Drehung von fast 180° ausgeführt hat.

Die schwächere Grenze ist demnach von Strahlen erzeugt, welche einer Umbiegung und Ablenkung einen weit grösseren Widerstand entgegensetzen als diejenigen, welche die stärkere hervorrufen.

Bei der obigen Beschreibung wurde auf das Verhalten der positiven Lichtsäule keine Rücksicht genommen, wir wenden uns jetzt zur Besprechung derselben.

Verschiebt man den äquatorial liegenden Jamin'schen Magneten vom positiven Pole aus, so behalten, trotzdem dass auch hier schon der grüne Ring zu sehen ist, die Schichten fast unverändert ihre Lage bei, bis die Mitte der durch den Ring gelegten Ebene die vorderste Schicht durchschneidet. In diesem Moment verschwindet dieselbe, indem sie sich mit der zweiten vereint, sodass die letztere zur vordersten wird. Diese selbst rückt dann allmählich mit dem Magneten vor und zwar in dem Maasse als die Glimmlichtstrahlen zur Seite gebogen werden, während aus der Anode neue und neue Schichten heraustreten. Bewegt man den Magneten rückwärts, so findet, sobald der Ring die erste Schicht passirt, eine Theilung derselben statt.

In den meisten Fällen tritt das oben erörterte Verhalten der vordersten Anodenschicht unter dem Einflusse des Magneten auf. In einzelnen Fällen, deren Bedingungen sich aber noch nicht vollständig bestimmen lassen, beobachtet man indess auch eine einfache Verschiebung der vordersten

Schicht, wobei jedoch stets, z. B. bei der Rückwärtsbewegung, eine starke Verbreiterung, entsprechend der vorher erwähnten Theilung und nachherige Verkürzung derselben zu beobachten war.

Erreicht der Magnet bei seiner Verschiebung die Grenze des dunklen Raumes, so bleibt die vorderste, positive Schicht einen Moment stehen, und geht dann bei einer noch weiteren Annäherung des Magneten an die Kathode zurück, indem gleichzeitig die Kathodenstrahlen und Glimmlichtstrahlen weiter in die Röhre hineindringen, wodurch erstere Erscheinung bedingt ist.

Die gewöhnliche Beschreibung des Phänomens, wonach durch den Magneten die positive Lichtsäule einfach vorgezogen würde, indem sich aus der positiven Electrode immer neue Schichten lösen, während die vorderste unverändert bleibt und gegen die Kathode vorrückt, ist demnach nicht allgemein gültig.

9. Verhalten schlechter Leiter als Kathoden.

Einige Versuche behandelten das Verhalten von schlechten Leitern als Kathoden. Es fragte sich vor Allem, ob solche schlechte Leiter in derselben Weise zerstäubt würden wie gute, ob dabei Kathodenstrahlen aufträten etc.

Man hat früher als schlechte Leiter Papier etc. benutzt und mit diesen Stoffen die Electroden bekleidet. Ich habe diese Substanzen nicht verwandt, denn so lange dieselben nicht ganz trocken sind, lässt sich mit ihnen kein einigermaßen vollkommenes Vacuum herstellen. Sind sie aber vollkommen wasserfrei, so sind sie Isolatoren, die nur in disruptiven Entladungen durchbrochen werden können.

Ich habe daher Chlorblei und Jodblei benutzt, die bei gewöhnlicher Temperatur sehr schlecht leiten.

Um die Electroden mit ihnen zu bedecken, wurde dem Entladungsrohr folgende Gestalt Fig. 13 gegeben.

In das eine Ende war in gewöhnlicher Weise eine Aluminiumelectrode eingeschmolzen, während an das andere bei *d* ein engeres Rohr angeschmolzen war. In dieses passte gerade ein noch engeres Glasrohr δ . In das eine Ende *a*

des letzteren wurde ein Platindraht eingeschmolzen, auf denselben ein Quecksilbertropfen β gebracht und dann in das Rohr ein Aluminiumdraht γ eingeschoben, welcher in das Quecksilber tauchte. In dem nicht von dem Aluminiumdraht erfüllten Theil ϵ von δ wurde dann so lange Chlor- oder Jodblei gestopft und geschmolzen, bis der Raum ϵ vollkommen erfüllt war, darauf das Rohr δ in das Rohr c geschoben und mit Siegellack eingekittet. Die Electrode ist so vollkommen von Glas und nicht von Kitt umgeben, ohne dass sie doch besonders eingeschmolzen zu werden brauchte. Diese Anordnung dürfte sich mutatis mutandis auch sonst vielfach zur Herstellung von Entladungsapparaten empfehlen.

Bei Chlor- und Jodblei traten stets schöne Kathodenstrahlen auf, begleitet von einem sehr deutlichen Absatz auf den Wänden und zwar besonders auf den Parthien innerhalb des dunklen Raumes um die Kathode, trotzdem die Kathodenstrahlen die Röhre fast genau in der Axenrichtung durchsetzten. Der Absatz zeigte deutliche Newton'sche Farbenringe und entwickelte sich sehr schnell. Ob dabei die electrolytische Zersetzung des Bleisalzes mit fördernd einwirkte, ist noch zu untersuchen.

Bei Benutzung von Jodblei traten eigenthümliche Spectralphänomene auf, deren Besprechung einer späteren Abhandlung vorbehalten bleibt. Kathoden aus schlechten Leitern werden also auch zerstäubt.

10. Abhängigkeit des Entladungspotentials von der Gestalt der Electrode.

Eine Reihe von Versuchen sollte dazu dienen, bei gegebenen Röhren die Abhängigkeit des Potentials, das zur Einleitung der Entladung erforderlich ist, von der Gestalt der Electroden festzustellen.

Die Röhren hatten alle gleiche Dimensionen, sie waren 25 mm weit, 120 mm lang. Das eine Rohr enthielt zwei Platten, das zweite zwei Spitzen, das dritte eine Spitze und eine Platte im Abstände von 58 mm einander gegenüber.

Als erstes Resultat ergab sich, dass, wenn man neben einander die drei Röhren mit den positiven und negativen

Polen der Maschine verband, bei hohen Drucken über 1 mm die Entladungen allein in der Röhre mit den Spitzen, bei niedrigen allein in derjenigen mit Platten übergangen.

Eine zweite Art der Aufstellung war so gewählt, dass man nur eine der Röhren in den Stromkreis einschaltete, zugleich mit derselben aber in einer Nebenschliessung ein Funkenmikrometer anbrachte und allmählich die Kugeln des letzteren so weit voneinander entfernte, dass die Entladung durch die Röhre ging oder aber aus grösserer Entfernung einander so weit näherte, bis die Entladung zwischen den Kugeln erfolgte.

Im letzteren Falle ist stets die Entfernung etwas grösser als im ersten, einmal weil die Entladung zwischen den Kugeln des Funkenmikrometers leichter vor sich geht, wenn durch den übergelenden Funkenstrom die Luft zwischen denselben erhitzt und verdünnt ist, und ferner, weil es stets wegen der Ladung der Wände des Glases eines höheren Potentials bedarf, um die erste Entladung durch die Entladungsröhre zu senden als die folgenden.

Die Versuche zeigten zunächst, dass eine Ableitung zur Erde der einen oder anderen Electrode ohne sehr wesentlichen Einfluss ist.

Bei einem sehr niedrigen Druck ergab sich Folgendes:

1. Bei dem Rohre mit zwei Spitzen konnte die Funkenstrecke 9 mm sein, ohne dass doch Entladungen hindurch gingen.

2. Bei dem Rohre mit einer Platte und einer Spitze war, wenn die Platte negativ war, noch bei einer Funkenstrecke von 11 mm keine Entladung im Rohre vorhanden, war die Platte dagegen positiv, so trat schon bei einer solchen von 3 mm eine Entladung ein.

3. Waren beide Electroden Platten, so war bei einer Funkenstrecke von 2 mm schon Entladung vorhanden.

Hieraus folgt, dass zur Entladung zwischen zwei Spitzen ein grösseres Potential nöthig ist als zwischen zwei Platten, und dass hierbei nicht allein die negative, sondern auch die positive Electrode eine Rolle spielt.

Eine ganz eigenthümliche Erscheinung tritt auf, wenn

man ein Rohr der Fig. 14 entsprechenden Form wählt und die kleine bündig mit dem Glasrohr abschneidende Electrode α zur Kathode, die grosse zur Anode nimmt. Dann geht einmal von der Spitze der Kathode ein Kathodenstrahlenbüschel aus. Andererseits findet man aber auch, dass das sie umhüllende Glasrohr hellgrün leuchtet, gerade als ob die Röhrenwand um α sich in eine Kathode verwandelte. Dies liesse sich etwa so erklären, dass die aus der Anode austretende Electricität zunächst nicht durch die kleine Oberfläche der Kathode abfliessen kann und auf die Wand um α strömt. Infolge davon verhält sich diese auf eine Kathode.

11. Bemerkungen über die Behandlung der Influenzmaschinen.

Mit Zustimmung von Hrn. Hofrath Prof. Dr. Töpler erlaube ich mir noch Folgendes mitzutheilen. Bei längerem Gebrauche einer Influenzmaschine, wird dieselbe wegen des sich auf ihr absetzenden und in die Lackschicht einbrennenden Staubes unbrauchbar, man muss die Lackschicht erneuern, was stets mit grossen Umständen verbunden ist und auch nicht immer genügt, wohl weil das Glas der Platten selbst etwas angegriffen wird. Hr. Töpler schlägt nun vor, die Platten mit einem Ueberzug aus Paraffin zu versehen, der sich leicht herstellen und erneuern lässt. Man schmilzt dazu Paraffin in einem niedrigen Blechgefäss von der Grösse der feststehenden Platten und taucht diese dann ein. Um die rotirenden Platten zu überziehen, nimmt man ein Blechgefäss, in das gleichzeitig drei bis vier derselben bis zur Hälfte hineingehen, schmilzt in demselben Paraffin und taucht die Platten hinein, während sie auf der Axe bleiben und mit dieser rotiren. Zweckmässig ist es vor dem Eintauchen das ganze rotirende System mittelst des an der Maschine angebrachten Erwärmungsapparat möglichst hoch zu erhitzen, um ein Springen der Platten beim Eintauchen zu vermeiden. Das überschüssige Paraffin schleudert man durch eine schnelle Rotation der Platte nach dem Herausnehmen aus dem Paraffinbade ab.

Sind die Platten nach langem Gebrauch wieder mit Staub und von den Spitzen zerstäubten Metalltheilchen bedeckt, so genügt es einige Mal, dieselben an der Maschine

bis zum Schmelzen des Paraffins zu erhitzen, das dann die Staubtheilchen umhüllt. Nach einiger Zeit ist indess stets eine vollkommene Erneuerung des Paraffinüberzuges erforderlich.

Arbeitet man längere Zeit mit Influenzmaschinen, so sollte man dieselben nie im Arbeitszimmer aufstellen. Das Ozon gehört zu den giftigen Gasen und ist um so gefährlicher, als seine nachtheiligen Wirkungen sich nicht gleich geltend machen, im Gegentheil anfangs sein Einathmen von erhöhtem Wohlbefinden begleitet ist, später aber auf das Nervensystem deprimirend wirkt. So hat Binz¹⁾ nachgewiesen, dass es einschläfert.

Hrn. Cole aus Cambridge, Nordamerika, der mich bei der Anstellung der besprochenen Versuche auf das Eifrigste unterstützt hat, sage ich auch an dieser Stelle meinen allerbesten Dank.

Leipzig, im October 1883.

III. Ueber das galvanische Verhalten der Amalgame des Zinkes und des Cadmiums; von William L. Robb.

(Hierzu Taf. VII Fig. 15 u. 16.)

Nach Versuchen von Poggendorff²⁾ zeigen die Amalgame von Zink, Zinn und Blei beim Eintauchen in verdünnte Schwefelsäure ein anormales, d. h. positives Verhalten gegen die gleichnamigen unamalgamirten Metalle. Dagegen erwiesen sich die Amalgame von Eisen und Cadmium negativ gegen die gleichnamigen reinen Metalle. Später machte Henrici³⁾ dieses Verhalten zum Gegenstand mehrerer Versuche, welche ihn aber zu keiner vollständigen Erklärung der Erscheinung führten, doch gelang es ihm, durch gewisse Verfahren einen normalen Strom zu erzeugen, d. h. die Amal-

1) Binz, Berl. klinische Wochenschrift. Nr. 1. 2. p. 43. 1882.

2) J. C. Poggendorff, Pogg. Ann. 50. p. 263. 1840.

3) J. C. Henrici, Pogg. Ann. 58. p. 875. 1843.

game verhielten sich unter diesen Umständen¹⁾ negativ gegen die gleichnamigen Metalle. Daher war er der Meinung, dass der Grund dieser Anomalie in einer secundären Wirkung zu finden sei, und dass die Amalgame von Zink, Zinn und Blei sowohl wie die von Eisen und Cadmium in der galvanischen Spannungsreihe unter denselben Metallen stehen.

Da die obigen Untersuchungen zu einer Zeit, als galvanische Messungen ihre jetzige Genauigkeit keineswegs erreicht hatten, ausgeführt wurden, so erschien es lohnend, diese Erscheinung weiterer Untersuchung zu unterziehen. Die folgenden Versuche wurden im physikalischen Laboratorium des Hrn. Geheimrath v. Helmholtz ausgeführt, und ich erlaube mir, ihm bei dieser Gelegenheit meinen wärmsten und aufrichtigsten Dank auszusprechen für die jederzeitige freundliche Unterstützung, mit welcher er mir bei der Ausführung der in vorliegender Arbeit beschriebenen Versuche beistand.

§ 1. Untersuchungsmethode.

Die älteren Versuche beschäftigen sich meistens mit der Messung der Stromintensitäten, welche beim Eintauchen des Metalles und seines Amalgams in verdünnte Säure entstanden. Um nun die in Frage stehende Erklärung über dieselbe zu erhalten, schien es rathsamer, die electromotorischen Kräfte zu bestimmen, und zwar nicht nur in Säuren, sondern auch in Salzlösungen des betreffenden Metalles. Die electromotorischen Kräfte wurden nach du-Bois Reymond's Modification der Poggendorff'schen Compensationsmethode bestimmt. Da dieselben sehr klein waren, wurde, um die hinreichende Genauigkeit zu erlangen, ein sehr empfindliches Galvanometer mit astatischem Nadelpaar benutzt. Als constantes Element wurde ein Daniell'sches in der Form, wie sie im hiesigen Laboratorium als „hohe Daniell“ bezeichnet werden, gebraucht. Das bei diesen Versuchen benutzte Element weicht von demjenigen, welches von A. König²⁾ beschrieben ist, insofern ab, als die verdünnte Schwefelsäure

1) J. C. Henrici, Pogg. Ann. 58. p. 378. 1843.

2) A. König, Wied. Ann. 16. p. 16. 1882.

durch eine verdünnte Lösung von Zinksulfat (ca. 4 Proc.) ersetzt wurde. Dieses Element erwies sich sowohl in Bezug auf inneren Widerstand, wie auch auf electromotorische Kraft als sehr constant und meinem Zwecke vollkommen entsprechend. In Ermangelung von genauen und übereinstimmenden Bestimmungen der electromotorischen Kraft dieses Elementes in absolutem Maasse wird in den folgenden Angaben dieselbe gleich Eins gesetzt.

§ 2. Versuche über das Amalgam des Zinkes.

Da die Anomalie sich am bedeutendsten bei Zink zeigte, wurde dieses Metall zuerst untersucht. Gleich zu Anfang tauchten zwei Schwierigkeiten auf.

a. Ausgleichen der Zinkstäbe. — Zuerst erwiesen sich zwei Stücke von dem reinsten käuflichen Zink, welche von derselben Stange genommen wurden, in ihrem electrischen Potential als ungleich, und zwar war dieser Potentialunterschied zuweilen so bedeutend, dass zwei solche Zinkstäbe in einer Lösung von Zinksulfat eine electromotorische Kraft von einigen Tausendstel der eines Daniells erzeugten. Da die zu messenden Unterschiede zwischen dem Metalle und seinem Amalgam sehr klein sind, wurde es nothwendig, die beiden Zinkstäbe auszugleichen, ehe man den einen amalgamirte. Ich erreichte dies zuerst, indem die zwei auszugleichenden Zinkstäbe in eine Lösung von Zinksulfat gestellt und dann miteinander in Verbindung gebracht wurden, sodass ein geschlossener Stromkreis entstand. Nachdem die Zinkstäbe mehrere Stunden so gestanden hatten, waren sie ziemlich ausgeglichen. Später habe ich diese Methode nicht mehr angewandt, da dieselbe erstens zu zeitraubend war, und zweitens, nachdem der eine Zinkstab amalgamirt war, veränderte sich die Oberfläche des unamalgamirten, und ich konnte ihn dann nicht wieder in den ursprünglichen Zustand zurückbringen; zuletzt glich ich die Zinkstäbe aus, indem ich dieselben mit galvanisch niedergeschlagenem Zink überzog. Es ist selbstverständlich, dass zu diesem Zwecke nur Lösungen des reinsten Zinksulfates gebraucht wurden.

Sobald die Oberflächen vollkommen überzogen waren, erwiesen sich die beiden Zinkstäbe in ihrer galvanischen Beschaffenheit als sehr nahe gleich, und zwar war der grösste Werth der electromotorischen Kraft, den ich bei Elementen aus zwei solchen in Zinksulfat gestellten Zinkstäben gefunden habe, nur 0,00031 D., und der Mittelwerth von sechs solchen Bestimmungen betrug nur 0,00017 D. Nachdem ich eine auf der nächsten Seite beschriebene Methode anwandte, um das Zink gleichmässig niederzuschlagen, und die Vorsichtsmaassregel benutzte, die Lösung des Zinksulfates zu neutralisiren, bevor sie zu den Bestimmungen der electromotorischen Kraft gebraucht wurde, waren die Unterschiede der Zinkstäbe bedeutend kleiner, und zwar überstieg unter diesen Umständen der Werth der electromotorischen Kraft nie 0,00005 D. Diese Methode zur Ausgleichung der Zinkstäbe hatte auch den Vorzug vor den zuerst angewandten, dass bei derselben ein Zinkstab, welcher längere Zeit gestanden, und sich hierdurch an seiner Oberfläche oxydirt hatte oder sonst unrein geworden war, in seinen früheren galvanischen Zustand durch Reinigen mit schwacher Säure zurückgebracht werden konnte. Als Beispiel hierzu führe ich einen Fall an, wo sich die electromotorische Kraft zwischen amalgamirtem Zink und unamalgamirtem (beide möglichst rein) in einer concentrirten Lösung von Zinksulfat gleich 0,00022 D. erwies. Nach dieser Bestimmung wurden beide mehrere Tage der Luft ausgesetzt, wodurch sich ihre Oberfläche oxydirte und sonst verunreinigt wurde. Hierdurch stieg der Werth der electromotorischen Kraft bis zu 0,00041 D.; nachdem jedoch die Oberfläche beider möglichst sorgfältig mit sehr schwacher Säure und destillirtem Wasser gereinigt worden, nahm derselbe bis zu 0,00028 D. ab.

b. Herstellung des Zinkes. — Die zweite Schwierigkeit war, Zink von genügender Reinheit herzustellen. Nachdem nämlich das reinste käufliche Zink einige Zeit in Säure gestanden hatte, bedeckte sich seine Oberfläche, obgleich die Säure sehr verdünnt war, mit einer schwarzgrauen Substanz, welche von den Verunreinigungen des Zinkes herrührte;

diese übten natürlicherweise einen Einfluss auf die electromotorische Kraft aus. Mehrere Versuche zeigten aber, dass dieses bei Zink, welches aus einer Lösung des reinsten käuflichen Zinksulfates galvanisch niedergeschlagen war, nicht der Fall sei. Zu Anfang habe ich das Zink einfach auf Stangen destillirten Zinkes niedergeschlagen, aber da bei mehreren Versuchen, das Zink längere Zeit der Wirkung von Säure ausgesetzt werden musste, wurde der galvanisch niedergeschlagene Ueberzug wegen der Unmöglichkeit, das Zink genügend gleichmässig niederzuschlagen, an einigen Stellen durchgefressen, und man hatte daher an diesen Stellen den störenden Einfluss der Unreinheit des destillirten Zinkes. Daher benutzte ich endlich nur Stangen, welche gänzlich aus galvanisch niedergeschlagenem Zink bestanden. Um dieselben herzustellen, wandte ich folgende Methode an, welche sich als die zweckmässigste erwies. Als Electrolyt bediente ich mich einer Lösung von Zinksulfat. Die positive Electrode bestand aus Platin und die negative, auf welcher das Zink niedergeschlagen werden sollte, aus einer Wachsstange (von ca. 6 cm Länge), und zwar aus einer solchen, wie sie gewöhnlich zum Gasanzünden gebraucht werden, deren Oberfläche mit feinem Kupferstaub überzogen war. Diese umwand ich an ihrem oberen Ende mit einem Drahte, der mit dem negativen Pole der Batterie verbunden war, und es wurde so, indem der Kupferstaub als Leiter diente, die Wachsstange in den Stromkreis gebracht. Um das Zink gleichmässig niedergeschlagen zu erhalten, konnte man nur den allerfeinsten Kupferstaub anwenden, und es war auch nothwendig, den Kupferstaub besonders gleichmässig in die Oberfläche der Wachsstange einzureiben. Wenige Minuten, nachdem der Stromkreis hergestellt wurde, war die Oberfläche der Wachsstange vollkommen und gleichmässig überzogen. Nach kurzem Gebrauch aber enthielt die Zinksulfatlösung soviel durch die Electrolyse frei gewordene Säure, dass das Zink nicht mehr regelmässig und sogar zuweilen als Oxyd niedergeschlagen wurde. Daher wurde es nothwendig, die Lösung des Zinksulfates sehr oft durch eine frische zu ersetzen oder die Entwicklung der Säure zu be-

seitigen. Da das letztere nun natürlich vorzuziehen war, versuchte ich folgendermassen die Entwicklung der Säure zu verhindern.

Das Gefäss, welches die Zinksulfatlösung enthielt, war durch eine poröse Substanz in zwei Theile getheilt. Da ich von der Reinheit dieser Substanz überzeugt sein musste (was bei einer Thonzelle nicht der Fall war), benutzte ich dazu Filtrirpapier, welches auf dem Boden und den Seiten des Gefässes mit Paraffin festgeklebt war. Der Theil des Gefässes, welcher die Platinelectrode enthielt, wurde mit kohlen-saurem Zink, welches aus einer concentrirten Lösung doppelt-kohlensauren Natrons durch Zugiessen einer concentrirten Lösung von Zinksulfat erhalten wurde, gefüllt. Nun vereinigte sich, wenn auch nicht alle, so doch wenigstens ein grosser Theil der auf der positiven Electrode frei werdenden Säure mit dem Zink des kohlen-sauren Zinkes zu schwefelsaurem Zink, und die dadurch frei werdende Kohlensäure wurde als Gas abgegeben. Hierdurch konnte die Lösung bedeutend länger als ohne eine solche Verhinderung der Entwicklung der Säure gebraucht werden. Nachdem das Zink auf der Wachsstange so dick niedergeschlagen war, dass ein Zerbrechen nicht mehr zu befürchten war, wurde es aus der Lösung genommen, und das Wachs von dem Zink entfernt und hierauf das Zink von dem Kupfer, mit welchem die innere Oberfläche bedeckt war, gereinigt. Dieses geschah, indem ich eine Schnur, welche in Säure getaucht und mit Sand, um eine Art Feile herzustellen, bestreut war, in der durch die Entfernung der Wachsstange entstehende Oeffnung auf- und niederzog. Zunächst wurde an das eine Ende des Zink-cylinders ein Kupferdraht gelöthet, welcher nur den Zweck hatte, das Zink leichter in den Stromkreis bringen zu können. Die Verbindungsdrähte wurden bei allen Arten des Zinkes stets an dasselbe angelöthet. Zuletzt, nachdem ich sicher, dass die innere Oberfläche vollkommen vom Kupfer ge-reinigt war, wurde dieser hohle Zinkcylinder mit reinem Paraffin angefüllt, und dann setzte ich das Niederschlagen des Zinkes fort, bis eine genügende Stärke erreicht war. Für gewöhnlich wurde erst dann mit dem Niederschlagen

aufgehört, wenn der Mantel eine mittlere Dicke von ca. 2 mm hatte. Falls nun das Zink von der Säure an einigen Stellen durchgefressen wurde, hatte es keinen weiteren Einfluss auf die electromotorische Kraft, da das zum Vorschein kommende Paraffin ein Nichtleiter der Electricität ist. Nach dem Vorhergehenden braucht es kaum erwähnt zu werden, dass die verschiedenen Zinkstangen, welche nach dieser Methode hergestellt wurden, in ihrer galvanischen Beschaffenheit hinreichend gleich waren, um irgend ein weiteres Ausgleichen derselben unnöthig zu machen.

c) Ueber die electromotorische Kraft von galvanischen Elementen, welche aus reinem und amalgamirtem Zink in concentrirten Lösungen eines Zinksalzes bestehen. — Um jede Möglichkeit irgend eines Einflusses der Ungleichheit des Contactes der Metalle mit der Luft an der Oberfläche der Lösung auszuschliessen und zu verhindern, dass der angelöthete Draht vielleicht unbemerkt in die Flüssigkeit tauchen könnte, wurde das obere Ende des Zinkes mit Paraffin in einem Glasrohr eingeschlossen. Bei der Bestimmung befand sich nun das obere Ende des Zinkes ca. 5 mm unter der Oberfläche der Flüssigkeit, sodass der Contact der Metalle mit der Luft gänzlich vermieden war. Vor jeder endgültigen Bestimmung war es erforderlich, nachzusehen, ob keine andere electromotorische Kraft in demselben Stromkreis vorhanden war. Zuerst wurde die electromotorische Kraft bestimmt, wenn beide Zinkstäbe unamalgamirt waren, um zu sehen, ob dieselben in ihrer galvanischen Beschaffenheit hinreichend gleich waren. War dieses der Fall, so wurde das eine derselben mit reinem Quecksilber amalgamirt und dann die electromotorische Kraft wieder bestimmt. Die nachfolgenden Werthe der electromotorischen Kräfte, welche bei Benutzung von Salzlösungen der betreffenden Metalle erhalten sind, wurden erst gemessen, nachdem dieselben constant geworden waren. Da nämlich die Metalle, unmittelbar bevor sie in die Flüssigkeit gestellt wurden, mit destillirtem Wasser abgespült waren, dauerte es einige Zeit, bevor die Flüssigkeit ganz gleichmässig wurde. Gewöhnlich wurde nach Verlauf von etwa

einer Stunde der Werth der electromotorischen Kraft constant; dieser Werth war zuweilen grösser, zuweilen kleiner als der, welcher gerade, nachdem die Metalle in die Lösung gestellt waren, gefunden wurde. Bei den zuerst gemachten Bestimmungen dieser Art wurden die Zinkstäbe, deren Oberfläche nur aus galvanisch niedergeschlagenem Zink bestand, angewandt. Ausserdem benutzte ich Lösungen des reinsten käuflichen schwefelsauren und essigsauren Zinkoxydes, leider ohne anfänglich weitere Rücksicht darauf zu nehmen, ob dieselben neutral waren oder nicht.

Die nachstehende Tabelle stellt die Werthe, welche unter diesen Umständen gefunden wurden, zusammen. Als Nullwerth wurde das Potential in demjenigen Zinkstab angenommen, der während der Untersuchungen unamalgamirt blieb; e_1 bezeichnet das Potential in dem zweiten Zinkstab vor der Amalgamation und e_2 nach der Amalgamation; $e_2 - e_1$ bezeichnet dann den Zuwachs der electromotorischen Kraft, veranlasst durch die Amalgamation des einen Zinkstabes.

Zink in einer concentrirten Lösung von Zinksulfat.

e_1	e_2	$e_2 - e_1$
+0,00026 D.	+0,00080 D.	+0,00054 D.
+0,00015 „	+0,00090 „	+0,00075 „
+0,00001 „	+0,00095 „	+0,00094 „
-0,00001 „	+0,00090 „	+0,00091 „
-0,00031 „	+0,00035 „	+0,00066 „
+0,00029 „	+0,00140 „	+0,00111 „
	Mittelwerth	+0,00082 D.

Mit den beiden letzten Zinkstäben wurden auch Messungen bei Anwendung von essigsaurem Zinkoxyd gemacht, und es ergab sich:

$$e_1 = +0,00030 \text{ D.} \quad e_2 = +0,00295 \text{ D.} \quad e_2 - e_1 = 0,00265 \text{ D.}$$

Die einzelnen Werthe von $e_2 - e_1$ weichen allerdings ziemlich weit von dem Mittelwerth ab, aber wenn man bedenkt, dass Säure in der angewandten Lösung vorhanden und dass auch nur die äusserste Schicht der Zinkstäbe ausgeglichen war, hätte man dieses kaum anders erwarten können. Es ist selbstverständlich, dass aus ähnlichen Gründen die Werthe, welche in der Lösung von Zinksulfat ge-

funden wurden, nicht vergleichbar sind mit dem, welcher bei Anwendung der Lösung von essigsauerm Zink gefunden war.

Nachdem ich die Stangen, welche ganz aus galvanisch niedergeschlagenem Zink bestanden, angewandt hatte, aber bevor ich anfang, die Salzlösungen zu neutralisiren, erhielt ich folgende Werthe:

Zink in einer concentrirten Lösung von Zinksulfat.

e_1	e_2	$e_2 - e_1$
-0,00003 D.	+0,00022 D.	+0,00025 D.
+0,00005 „	+0,00056 „	+0,00051 „
-0,00003 „	+0,00020 „	+0,00023 „
	Mittelwerth	+0,00033 D.

Nachdem endlich die Lösung soweit neutralisirt war, dass keine Wirkung derselben, ehe die electromotorische Kraft constant geworden, auf der Oberfläche des unamalgamirten Zinkes zu merken war, fand ich folgende Werthe:

Zink in einer concentrirten neutralisirten Lösung von Zinksulfat.

e_1	e_2	$e_2 - e_1$
-0,000 050 D.	-0,000 090 D.	-0,000 040 D.
+0,000 015 „	+0,000 290 „	+0,000 275 „
+0,000 010 „	+0,000 155 „	+0,000 145 „
+0,000 010 „	-0,000 105 „	-0,000 115 „
	Mittelwerth	+0,000 065 D.

Zink in einer concentrirten neutralisirten Lösung von essigsauerm Zinkoxyd.

e_1	e_2	$e_2 - e_1$
+0,000 065 D.	+0,000 370 D.	+0,000 285 D.
+0,000 010 „	-0,000 155 „	-0,000 165 „
+0,000 010 „	-0,000 240 „	-0,000 250 „
	Mittelwerth	-0,000 045 D.

Aus dem obigen Werthe wird man wohl berechtigt sein, zu schliessen, dass amalgamirtes Zink und reines Zink in ihrer galvanischen Beschaffenheit so nahe gleich sind, dass der Potentialunterschied derselben in einer concentrirten Lösung eines Zinksalzes, wenn dieselbe nicht neutralisirt ist, nur gleich einigen Tausendstel des Potentialunterschiedes eines Da-

niells ist, während derselbe, wenn die Zinksalzlösung genügend neutralisirt ist, um keine Wirkung auf das unamalgamirte Zink auszuüben, verschwindend klein ist.

Selbstverständlich kann man aus diesen Bestimmungen nichts über die relative Stellung des amalgamirten und des nicht amalgamirten Zinkes in der galvanischen Spannungsreihe schliessen.

d) Ueber die electromotorische Kraft von galvanischen Elementen, welche aus reinem und amalgamirtem Zink in verdünnten Säuren bestehen. — Den Potentialunterschied des reinen und des amalgamirten Zinkes habe ich in verdünnter Schwefelsäure und Essigsäure, zwei Säuren, welche das amalgamirte Zink nicht angreifen, untersucht. Die electromotorische Kraft wurde in diesem Falle nicht, wie es bei Zinkstäben in Zinksalzlösung der Fall war, bald constant, sondern sie nahm zuerst bis zu einem Maximum zu und dann fortwährend ab. In den zwei nächstfolgenden Tabellen sind Beispiele hierfür angegeben. Es bezeichnet t die Zeit, welche vergangen war, seitdem die Zinkstäbe in die Säure gestellt wurden, und e das Potential in dem amalgamirten Zink, wobei das Potential des unamalgamirten Zinkes ebenso wie früher als Nullwerth angenommen wird. (Siehe Fig. 16.)

Amalgamirtes und unamalgamirtes Zink in verdünnter Schwefelsäure (ca. 3%).

t	e
ca. 9 Min.	+0,006 D.
18 "	+0,010 "
40 "	+0,016 "
1 St. 50 "	+0,0275 "
3 " 5 "	+0,0344 "
4 " 10 "	+0,0390 "
4 " 40 "	+0,0398 "
7 " 40 "	+0,0465 "
10 " — "	+0,0473 "
19 " 30 "	+0,0358 "

Amalgamirtes und unamalgamirtes Zink in verdünnter Essigsäure (ca. 5%).

t	e
ca. 5 Min.	+0,0398 D.
8 "	+0,0430 "
13 "	+0,0457 "
15 "	+0,0469 "
36 "	+0,0489 "
1 St. 2 "	+0,0502 "
1 " 48 "	+0,0490 "
6 " 15 "	+0,0382 "
19 " — "	+0,0278 "

Die electromotorische Kraft nahm in beiden Fällen noch weiter ab.

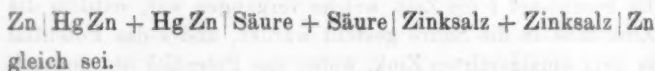
Wie man sieht, verhält sich bei diesen Versuchen das amalgamirte Zink stets positiv gegen das unamalgamirte.

Da man sicher sein musste, dass keine Veränderung von Bedeutung in der electricischen Beschaffenheit der Oberflächen der Zinkstäbe stattgefunden hatte, während dieselben in der Säure standen, wurde die electromotorische Kraft in einer Lösung von Zinksulfat bestimmt, sowohl bevor die Zinkstäbe in die Säure gestellt wurden, als auch nachdem sie aus derselben genommen waren.

Während der ganzen Zeit, in welcher die Zinkstäbe in der Säure standen, wurde das unamalgamirte Zink von der Säure angegriffen, und dadurch wurde auf der Oberfläche des Zinkes die Säure durch das entsprechende Zinkoxyd ersetzt. Daher konnte man leicht vermuthen, dass die gemessene electromotorische Kraft hauptsächlich durch die Entwickelung des Zinksalzes veranlasst wurde und statt der Summe:



gleich zu sein, in Wirklichkeit der Summe:



Der Zweck der folgenden Versuche war, ein Urtheil über diese Vermuthung zu erhalten. Zuerst wurden Elemente aus zwei Flüssigkeiten, einer Säure und der gleichnamigen Zinksalzlösung, untersucht. Die Concentration der Salzlösungen des Zinkes war dieselbe, welche erhalten wurde, wenn man Zink in Säuren von der angewandten Concentration auflöst. Die benutzte Schwefelsäure war sehr verdünnt (ca. 3%), die Essigsäure dagegen ziemlich stark (ca. 50%). Die zwei Gefässe, von denen das eine die Säure, das andere das der Säure gleichnamige Zinksalz enthielt, wurden durch einen Heber in Verbindung gebracht. Derselbe wurde mit der Säure gefüllt, weil diese die specifisch leichtere der beiden Flüssigkeiten war.

Zuerst wurde die electromotorische Kraft gemessen, während das amalgamirte Zink in der Säure und das unamalgamirte in der gleichnamigen Zinksalzlösung stand. Die

electromotorische Kraft veränderte sich zuerst ein wenig, erhielt aber, ähnlich, wie wenn die Zinkstäbe in einer concentrirten Zinksalzlösung standen, bald einen ziemlich constanten Werth, welcher mehrere Stunden ohne grössere Abnahme beibehalten wurde. Wenn Schwefelsäure und Lösung von schwefelsaurem Zinkoxyd benutzt waren, wurde der constante Werth von e gleich $+ 0,0591$ D., und wenn Essigsäure und essigsaures Zink angewandt waren, wurde derselbe gleich $+ 0,0464$ D. gefunden. Diese Werthe sind von ungefähr derselben Grösse, wie die Maximalwerthe von e , wenn die Zinkstäbe in den Säuren standen.

Dann wurde das amalgamirte und das reine Zink umgetauscht. Der Werth der electromotorischen Kraft betrug gleich nach dem Eintauchen etwas mehr als $0,01$ D., und dann näherte sich derselbe fortwährend Null. Dabei verhielt sich das amalgamirte Zink negativ gegen das unamalgamirte.

Die letzten Versuche wurden auch in folgender veränderter Form durchgeführt. Der untere Theil eines Gefässes wurde mit der Zinksalzlösung und der obere Theil mit der gleichnamigen Säure gefüllt. Dieselben blieben wegen des Unterschiedes ihrer specifischen Gewichte voneinander gut getrennt; durch Anwendung eines Hebers konnte die Diffusion der Flüssigkeiten verhindert und dadurch die Trennung derselben gut beibehalten werden. Diese Anordnung der Versuche gab ähnliche Resultate. Nämlich, wenn das amalgamirte Zink in der Säure und das unamalgamirte in der Zinksalzlösung waren, wurde, wenn Schwefelsäure und schwefelsaures Zinkoxyd angewandt waren, $e = + 0,0612$ D., und wenn Essigsäure und essigsaures Zinkoxyd angewandt waren, $e = + 0,0541$ D. Auch wenn die Zinkstäbe umgetauscht wurden, war das Verhalten dasselbe wie bei den früheren Bestimmungen mit den aus zwei Flüssigkeiten bestehenden Elementen. Auch wurde der Werth der electromotorischen Kraft, als beide der angewandten Zinkstäbe amalgamirt waren, bestimmt; er war nie mehr als wenige Tausendstel eines Daniells von den Werthen verschieden, welche gefunden waren, als das amalgamirte Zink in der Säure und das un-

amalgamirte Zink in der gleichnamigen Zinksalzlösung standen; dieser Unterschied liess sich durch eine sehr kleine Veränderung der Oberfläche der Zinkstäbe erklären. Der Zinkstab, welcher in der Zinksalzlösung stand, verhielt sich negativ gegen den anderen. Wie man sieht, verhielt sich bei allen obigen Versuchen derjenige Zinkstab, welcher in der Zinksalzlösung stand, negativ gegen denjenigen, welcher in der Säure stand, gleichviel, welcher der beiden Zinkstäbe amalgamirt war.

Alle diese Bestimmungen sind in Uebereinstimmung mit der oben gemachten Vermuthung über den Ursprung der electromotorischen Kraft, wenn das reine und das amalgamirte Zink in einer Säure stehen. Die Maximalwerthe, welche eintraten, als beide Zinkstäbe in Säure standen, konnten wegen der in den verschiedenen Fällen ungleichen Diffusion nicht genauer mit denjenigen übereinstimmen, welche sich ergaben, wenn das amalgamirte Zink in Säure und das unamalgamirte in der gleichnamigen Zinksalzlösung standen. Auch konnte deswegen der Werth der electromotorischen Kraft, als das unamalgamirte Zink in der Säure und das amalgamirte in der Salzlösung stand, nicht gleich Null sein.

Bei den obigen Bestimmungen der electromotorischen Kraft, als beide Zinkstäbe in Säure gestellt waren, standen dieselben senkrecht. Die electromotorische Kraft wurde nun gemessen, als beide Zinkstäbe horizontal gestellt waren, der eine auf dem Boden des Gefässes und der andere nahe an der Oberfläche der Flüssigkeit. Als der unamalgamirte Zinkstab auf dem Boden war, nahm der Werth der electromotorischen Kraft bis zu einer gewissen Grenze zu. Dieser Werth blieb längere Zeit ziemlich constant und nahm dann langsam ab. Die erste Tabelle der folgenden Seite enthält ein Beispiel hiervon. (Siehe Fig. 16.)

In verdünnter Essigsäure war $e = + 0,0674 D.$, nachdem der constante Werth erreicht wurde.

Wenn der amalgamirte Zinkstab der untere war, nahm der Werth der electromotorischen Kraft von dem nur wenige Hundertstel eines Daniells betragenden Werth, welcher, gleich nachdem die Zinkstäbe in die Flüssigkeit getaucht waren,

gefunden wurde, fortwährend ab. Das amalgamirte Zink verhielt sich dann positiv gegen das unamalgamirte.

Reines und amalgamirtes Zink in verdünnter Schwefelsäure.

<i>t</i>	<i>e</i>	<i>t</i>	<i>e</i>
5 Min.	+0,0267 D.	3 St. 37 Min.	+0,0645 D.
10 "	+0,0292 "	4 " 3 "	+0,0657 "
31 "	+0,0396 "	4 " 10 "	+0,0657 "
1 St. 3 "	+0,0495 "	4 " 20 "	+0,0658 "
1 " 33 "	+0,0559 "	4 " 37 "	+0,0658 "
1 " 50 "	+0,0586 "	6 " 7 "	+0,0651 "
2 " 22 "	+0,0621 "	18 " 30 "	+0,0594 "
2 " 59 "	+0,0637 "		

Curve III.
siehe Curve III.

Curve III.
siehe Curve III.

Auch diese Versuche lassen sich aus der erwähnten Vermuthung erklären. Nämlich wenn der unamalgamirte Zinkstab der untere war, wurde die Säure in dem unteren Theil des Gefäßes bald durch eine Zinksalzlösung ersetzt, und da diese specifisch schwerer als die Säure ist, war die Diffusion eine langsamere, als wenn die Zinkstäbe senkrecht standen, und deswegen wurde der Maximalwerth von *e* länger behalten.

Ein Versuch, um zu sehen, wie lange die Abnahme der electromotorischen Kraft fort dauerte, wurde mit Anwendung von Essigsäure gemacht. Die Zinkstäbe standen senkrecht. Das Resultat ist in der folgenden Tabelle angegeben. (Siehe Fig. 15.)

Reines und amalgamirtes Zink in verdünnter Essigsäure.

<i>t</i>	<i>e</i>	<i>t</i>	<i>e</i>
10 Min.	+0,0305 D.	45 St. 50 Min.	+0,0175 D.
37 "	+0,0353 "	49 " 35 "	+0,0159 "
1 St. 22 "	+0,0371 "	57 " — "	+0,0139 "
2 " 50 "	+0,0378 "	71 " 30 "	+0,0123 "
2 " 57 "	+0,0370 "	76 " 30 "	+0,0105 "
8 " 35 "	+0,0301 "	95 " 20 "	+0,0099 "
29 " 40 "	+0,0205 "	121 " 30 "	+0,0085 "

Curve IV.
siehe Curve IV.

Curve IV.
siehe Curve IV.

Als die letzte Bestimmung gemacht wurde, hatte die electromotorische Kraft nicht ganz aufgehört abzunehmen, und aller Wahrscheinlichkeit nach dauerte diese Abnahme fort bis zu dem Werth, welcher gefunden wurde, als die Zinkstäbe in einer Lösung von essigsaurem Zinkoxyd standen.

Aus diesen Versuchen wird man wohl berechtigt sein, zu schliessen, dass amalgamirtes Zink sich in den Säuren positiv gegen unamalgamirtes Zink verhalte; der Grund desselben liegt aber nicht in dem Unterschied der electricischen Beschaffenheit desselben, sondern ist wenigstens hauptsächlich durch Umsetzung der Säure in Salze an der Oberfläche der Zinkstäbe veranlasst.

§. 3. Versuche über das Verhalten des Cadmiumamalgams.

Weil amalgamirtes Cadmium sich nach früheren Versuchen negativ gegen das reine Cadmium verhalten soll, habe ich auch einige Versuche über das Verhalten dieser beiden Metalle in Cadmiumsulfat ausgeführt.

Ebenso wie bei dem Zink erwiesen sich auch zwei Stücke des reinsten käuflichen Cadmiums, welche von derselben Stange genommen waren, in ihrer galvanischen Beschaffenheit als ungleich, und zwar war die Ungleichheit fast dieselbe wie bei Zink. Die Cadmiumstäbe wurden ausgeglichen, indem sie mit galvanisch niedergeschlagenem Cadmium überzogen wurden. Das Cadmium wurde aber nur auf Stangen destillirten Cadmiums niedergeschlagen. Die verschiedenen Stücke Cadmium waren dadurch ebenso gut ausgeglichen wie bei Anwendung derselben Methode die Zinkstäbe. Wegen der gemachten Erfahrung mit Zink benutzte ich gleich bei dem ersten Versuche zur Bestimmung der electromotorischen Kraft nur neutralisirte Lösungen von Cadmiumsulfat. Die electromotorische Kraft wurde auch hier bestimmt, sowohl als beide Cadmiumstäbe unamalgamirt waren, als auch nachdem der eine amalgamirt war. Ebenfalls wurden alle bei Zink benutzten Vorsichtsmaassregeln angewandt. Nachdem das amalgamirte und das reine Cadmium in die concentrirte Lösung von Cadmiumsulfat gestellt waren, veränderte sich die electromotorische Kraft ähnlich wie bei Zink während ungefähr einer Stunde; hierbei nahm die electromotorische Kraft zuweilen zu, zuweilen ab; dann wurde die electromotorische Kraft verhältnissmässig constant, nahm dann aber langsam ab bis zu einer Grenze, wo sie ganz constant blieb.

Die Oberfläche des amalgamirten Cadmiums war zuerst sehr glänzend, aber als die electromotorische Kraft abnahm, verlor dieselbe ihren Glanz, und es schien, als ob eine feste Verbindung des Cadmiums und des Quecksilbers entstanden war; amalgamirtes Zink hat sein Quecksilber ähnliches Aussehen immer beibehalten. In der nächstfolgenden Tabelle sind die angegebenen Werthe von e_2 diejenigen, welche gefunden wurden, nachdem die electromotorische Kraft verhältnissmässig constant wurde. e_1 und $e_2 - e_1$ haben dieselbe Bedeutung wie bei den entsprechenden Versuchen an Zinkstäben.

Cadmium in neutralisirter Lösung
von Cadmiumsulfat.

Nr.	e_1	e_2	$e_2 - e_1$
1	+0,0001 D.	-0,0433 D.	-0,0434 D.
2	-0,0003 "	-0,0468 "	-0,0465 "
3	+0,0001 "	-0,0438 "	-0,0439 "
		Mittelwerth	-0,0446 D.

Diese Werthe von e_2 blieben während ungefähr einer Stunde ziemlich constant, die Veränderung derselben während dieser Zeit betrug nur 0,0001—0,0005 D.; dann nahm die electromotorische Kraft mit dem Verlust des Glanzes der Oberfläche des amalgamirten Cadmiums ab, und nachdem die Cadmiumstäbe zwei Tage in der Lösung von Cadmiumsulfat gestanden hatten, fand ich:

Nr.	1	2	3	
e_2	-0,0060	-0,0067	-0,0091	Mittelwerth -0,0073 D.

Diese Werthe blieben ganz constant, ich liess z. B. die Cadmiumstäbe No. 1, nachdem dieser constante Zustand eingetreten war, noch einen Tag in der Lösung von Cadmiumsulfat stehen, und e_2 wurde gleich -0,0059 D.

Wenn man das amalgamirte Cadmium aufs neue amalgamirte, so wurde der Werth wieder ungefähr derselbe. Ich behandelte z. B. das zu Nr. 2 gehörende amalgamirte Cadmium in dieser Weise und erhielt e_2 gleich -0,0450 D., es wurde aber nach einiger Zeit gleich -0,0100. Aehnlich verhielt es sich, wenn die äusserste Schicht des amalgamirten

Cadmiums mit starker Säure abgefressen wurde. Die Oberfläche hatte dann wieder ein dem Quecksilber ähnliches Aussehen, und der Werth der electromotorischen Kraft wurde ungefähr der ursprüngliche. So wurde z. B. das zu Nr. 1 gehörende amalgamirte Cadmium in dieser Weise behandelt, und e_2 wurde dann gleich $-0,0398$ D. und nach einiger Zeit wieder $-0,0059$ D.

Aus diesen Versuchen wird man wohl berechtigt sein, zu schliessen:

In einer concentrirten neutralisirten Lösung von Cadmiumsulfat verhält sich das amalgamirte Cadmium negativ gegen das unamalgamirte Cadmium, und zwar ist der Potentialunterschied beider unmittelbar nach der Amalgamation ziemlich bedeutend, nimmt aber mit der Zeit ab, bis eine gewisse Grenze erreicht ist.

Berlin, Physik. Inst., August 1883.

IV. Ueber die Wärme, welche durch periodisch wechselnde magnetisirende Kräfte im Eisen erzeugt wird; von E. Warburg und L. Hönig.

(Festschrift der 56. Versamml. deutscher Naturforscher und Aerzte; mitgetheilt von den Hrn. Verf.)

(Hierzu Taf. VIII Fig. 8–11.)

In einer Eisenmasse, welche man periodisch wechselnden magnetisirenden Kräften unterwirft, entsteht Wärme, und es ist diese Wärme von verschiedenen Physikern gemessen worden.¹⁾

1) Joule, Phil. Mag. 23. p. 263, 347, 435. 1843. — Van Breda, Compt. rend. 21. p. 961. 1846; Pogg. Ann. 68. p. 552. 1846. — Grove, Phil. Mag. 35. p. 153. 1849; Pogg. Ann. 78. p. 567. 1849. — Edlund, Pogg. Ann. 123. p. 205. 1864. — Villari, Nuovo Cimento, (2), 4. p. 287, 389. 1870. — Herwig, Wied. Ann. 4. p. 177. 1878. — Cazin, Ann. ch. et phys. (5) 6. p. 493–554. 1875. — Trowbridge, Proc. of the Americ. Academy of Arts and Science, new ser. 6. Boston 1879. p. 114–121. 1879. — Pilleux, Compt. rend. 94. p. 946. 1882.

Denkt man sich den periodischen Wechsel der magnetisirenden Kraft durch periodische Bewegung permanenter Magnete hervorgebracht¹⁾ und nimmt an, dass ausser der betrachteten Eisenmasse keine Leiter der Electricität gegenwärtig seien, so erkennt man, dass die im Eisen erzeugte Wärme das Aequivalent der Arbeit A ist, welche aufgewendet wurde, um den periodischen Wechsel der magnetisirenden Kraft hervorzubringen. Es ist dabei die unseren Erfahrungen entsprechende Annahme gemacht, dass, wenn die magnetisirende Kraft einen Cyclus von Werthen durchlaufen hat, der Zustand der Eisenmasse dann unverändert geblieben ist, wenn durch Entziehung der producirtcn Wärmemenge die durch den Cyclus hervorgebrachte Temperaturerhöhung aufgehoben wird.

Jene Arbeit A lässt sich durch einen Ausdruck angeben, welcher sehr einfach ist in dem hier zu betrachtenden Fall, in welchem die magnetisirende Kraft über die Eisenmasse hin constant ist und sich während des Cyclus nur der Grösse und nicht der Richtung nach ändert. Sei nämlich k der Werth der magnetisirenden Kraft und m die Componente des magnetischen Momentes nach der Richtung von k , so ist:

$$(1) \quad A = - \int m dk,$$

wo das Integral über den Cyclus hin von dem Anfangswerthe von k bis zu dem gleichen Endwerth hin zu erstrecken ist.

Nehmen wir den Bedingungen der Versuche entsprechend an, dass der Cyclus in zwei Theile zerfällt, in deren erstem k im Wachsen, in deren zweitem es im Abnehmen begriffen ist, so wäre $A = 0$, wenn das Moment m für dasselbe k dasselbe wäre, mag k im Wachsen oder im Abnehmen begriffen sein. Drei Ursachen bewirken jede für sich, dass für dasselbe k m grösser bei abnehmendem, als bei wachsendem k ist, dass folglich A einen positiven Werth erhält. Stellt man daher m als Function von k graphisch dar und nimmt

1) Warburg, Freiburg. Ber. 8. Heft 1. p. 1. 1880; Wied. Ann. 13. p. 141. 1831.

an, dass am Ende des Cyclus mit k auch m seinen ursprünglichen Werth wieder angenommen hat, so erhält man eine geschlossene Curve, und die von dieser begrenzte Fläche stellt A dem absoluten Werthe nach dar.

Von den genannten drei Ursachen ist die erste die Eigenschaft des Eisens, welche man die Coërcitivkraft nennt, und diese ist allein wirksam, wenn die Aenderung der magnetisirenden Kraft in dem Cyclus unendlich langsam vor sich geht. Für diesen Fall, nämlich für unendlich langsame Aenderung der magnetisirenden Kraft, kann man, wie ich a. a. O.¹⁾ gezeigt habe, A und somit die producirt Wärme durch statisch magnetische Versuche messen. Wir wollen im Folgenden allgemein die von der Coërcitivkraft allein herrührende Wärme die magnetische Frictionswärme nennen. Ob die magnetische Frictionswärme sich ändert, wenn der Cyclus mit endlicher Geschwindigkeit durchlaufen wird, und in welcher Weise sie von der Geschwindigkeit abhängt, lässt sich a priori nicht sagen und muss durch das Experiment entschieden werden.

Die zweite Ursache ist die Eigenschaft des Eisens, den electrischen Strom zu leiten, und diese tritt in Wirksamkeit, wenn die Aenderung der magnetisirenden Kraft in dem Cyclus mit endlicher Geschwindigkeit erfolgt. Es bilden sich dann durch den Wechsel der magnetisirenden Kraft und besonders durch den von diesem bedingten wechselnden magnetischen Zustand des Eisens Ströme in der Masse desselben, welche beim Ansteigen der magnetisirenden Kraft das Ansteigen des magnetischen Momentes und beim Abfall der magnetisirenden Kraft den Abfall des magnetischen Momentes verzögern. Eine Folge davon ist, dass m für dasselbe k grösser ist bei fallendem als bei steigendem k . Die von der electrischen Leitungsfähigkeit des Eisens herrührende Wärme wollen wir die electromagnetische Wärme nennen.

Die dritte Ursache, auf welche ich durch einen Aufsatz

1) Warburg, Freiburg. Ber. 8. 1. p. 1. 1880; Wied. Ann. 13. p. 141. 1881.

von J. A. Ewing¹⁾ aufmerksam gemacht wurde, ist die Eigenschaft des Eisens, nach welcher die Magnetisirungszahl desselben mit der Temperatur veränderlich ist. Nach dem Carnot'schen Princip ergibt sich hieraus, wie W. Thomson gezeigt hat²⁾, dass beim Magnetisiren eine Wärmeproduction oder Wärmeabsorption eintritt, je nachdem die Magnetisirungszahl mit wachsender Temperatur ab- oder zunimmt. Lässt man nun eine Eisenmasse, deren Zustand von zwei Variablen, nämlich der Temperatur t und der nur der Grösse nach variablen magnetisirenden Kraft k abhängt, einen Kreisprocess durchmachen, so wird im allgemeinen das Integral $-\int m dk$ aus dem erwähnten Grunde einen positiven Werth haben und nur $= 0$ sein, wenn für den Cyclus eine feste Relation $f(t, k) = 0$ zwischen t und k besteht, wenn also z. B. der Kreisprocess bei constanter Temperatur oder ohne Wärmeaustausch mit der Umgebung vor sich geht.

Aus den gemachten Auseinandersetzungen ergeben sich folgende Aufgaben:

1) Die durch den periodischen Wechsel der Magnetisirung producirte Wärme in Calorien mit Schärfe zu messen und in die drei Theile zu zerlegen, welche jeder der drei Ursachen der Wärmeproduction zufallen.

2) Den Antheil der beobachteten Wärme, welcher der magnetischen Frictionswärme zufällt, zu vergleichen mit der durch statische Versuche bestimmten magnetischen Frictionswärme für unendlich kleine Geschwindigkeit.

Durch Versuche von F. Himstedt³⁾ über die Dämpfung schwingender Magnete durch Eisenplatten ist indirect erwiesen, dass bei sehr langsamer Aenderung der Magnetisirung (Dauer des Cyclus 20'') die magnetische Frictionswärme unabhängig ist von der Geschwindigkeit, mit welcher die Aenderung der Magnetisirung erfolgt. Ob aber, wenn die Aenderung der Magnetisirung in einem kleinen Bruchtheil einer Secunde erfolgt — wie z. B., wenn ein magnetisirender Strom

1) J. A. Ewing, Proc. Roy. Soc. 24. Nr. 220. p. 39. 1882.

2) W. Thomson, Phil. Mag. (5) 5. p. 25. 1878.

3) F. Himstedt, Wied. Ann. 14. p. 483. 1881.

geschlossen oder unterbrochen wird — die Unabhängigkeit der magnetischen Frictionswärme von der Geschwindigkeit bestehen bleibt, lässt sich ohne Experiment nicht entscheiden. Es ist daher gerade dieser Fall in der vorliegenden Arbeit der Untersuchung unterzogen worden. Die experimentellen Bestimmungen wurden von Hrn. L. Hönig im hiesigen Laboratorium gemacht.

§ 2. Gerade Eisenstäbe oder aus lackirten Eisendrähten oder Blechen gebildete Bündel befanden sich axial in einer Magnetisirungsspirale, deren Strom durch einen eingeschalteten, von einer besonderen Kette getriebenen Interruptor abwechselnd geschlossen und unterbrochen wurde. Dabei konnte durch passende Aenderung der Drahtverbindungen am Interruptor bewirkt werden, dass bei einer Schwingung des Interruptors entweder der Strom einmal geschlossen und einmal unterbrochen wurde, oder derselbe einmal geschlossen, unterbrochen und dann noch einmal in entgegengesetztem Sinne geschlossen und wieder unterbrochen wurde. Fig. 8 und 9 zeigen schematisch den Verlauf der magnetisirenden Kraft während eines Cyclus (Interruptorschwingung OA) in beiden Fällen.

Der erste Cyclus soll ein einfacher, der zweite ein Doppelcyclus heissen. Die Zahl der ganzen Schwingungen des Interruptors betrug 63 in 15'', konnte also durch Abzählen bestimmt werden.

Mit jedem Draht oder Drahtbündel wurden nun nach dem obigen Plane vier Bestimmungen ausgeführt: Erstens die in den beiden Fällen 1 und 2 in einem Cyclus producirte Wärme calorimetrisch gemessen. Zweitens die Arbeitswerthe A_1 und A_2 der den Cyclen entsprechenden magnetischen Frictionswärmen für unendlich kleine Geschwindigkeit magnetometrisch bestimmt.

§ 3. Die Bestimmung der Arbeitswerthe A_1 und A_2 wurde in der Weise ausgeführt, welche ich in einer früheren Arbeit¹⁾ beschrieben habe, und es ist darüber nur noch hin-

1) E. Warburg, Freiburg. Ber. 8. p. 1. 1880; Wied. Ann. 13. p. 141. 1881.

zuzufügen, dass bei den entsprechenden Versuchen des Hrn. Hönig nicht die Magnetisirungsspirale von 346 Windungen, 9,5 cm Durchmesser und 21,7 cm Länge benutzt wurde, welche zu den calorimetrischen Versuchen diente, sondern eine von 1979 Windungen und 50 cm Länge. Das Maximum der Stromintensität wurde dabei entsprechend kleiner genommen, so dass der grösste absolute Werth, bis zu welchem das magnetische Moment anstieg, in den calorimetrischen und magnetometrischen Versuchen der gleiche war. Da die Länge der symmetrisch zu den Spiralenenden eingelegten Drähte nur 12 cm betrug, so war das benutzte Magnetfeld sehr nahe homogen. Es wurden nun bei den magnetometrischen Versuchen für auf- und absteigende Werthe von k die Werthe des Momentes in der Richtung von k bestimmt und der Flächeninhalt der Arbeitscurven durch mechanische Quadratur ermittelt.

§ 4. Erheblich grössere Schwierigkeiten bot die Bestimmung der bei dem Spiel des Interruptors producirten Wärmemenge dar. Von vorn herein erschien es für die Erzielung genauer Resultate unerlässlich, dass eine Einwirkung der in der Magnetisirungsspirale selbst producirten Wärme auf den calorimetrischen Apparat gänzlich ausgeschlossen sei, da im Vergleich zu dieser Wärme die zu messende äusserst klein war. Dies wurde in sehr vollständiger Weise durch eine Anordnung erreicht, welche von Schuller und Wartha¹⁾ beschrieben worden ist. Das Gefäss G des Calorimeters mit den Eisendrähten (s. Fig. 10) befand sich in einem mit eiskaltem Wasser W gefüllten, doppelwandigen, lackirten Zinkblechgefäss Z_1 , dessen innere Wandung mit einem etwa 2 cm dicken, aus reinem Wasser gebildeten Eiscylinder E ausgekleidet war. Dieser Eiscylinder wurde dadurch erzeugt, dass in das mit reinem Wasser gefüllte Gefäss Z_1 ein mit Kältemischung gefüllter Zinkcylinder von passender Weite eingeführt ward, während auch das Gefäss Z_1 in Kältemischung stand. Die Magnetisirungsspirale S befand sich zwischen den doppelten Wandungen des Zinkcylinders Z_1

1) Schuller u. Wartha, Wied. Ann. 2. p. 360. 1877.

und die Enden der Spirale traten bei L heraus. Z_1 war durch einen Deckel verschlossen, durch den die Röhren Q und V des Calorimeters hindurchtraten; er stand in einem weiteren Zinkblechgefäß Z_2 , und der Zwischenraum zwischen Z_1 und Z_2 war mit reinem fein geschabten Eis angefüllt. Z_2 endlich stand in einer grossen mit Eis gefüllten Kiste K , über deren Eise nur die Theile Q , V , T und die Enden des Spirалendrahtes sichtbar waren.

Wurde unter diesen Umständen der magnetisirende Strom geschlossen gehalten, so blieb die Einstellung des Calorimeters, welches im wesentlichen ein sehr empfindliches Aetherthermometer darstellte, absolut constant. Dabei entsprach eine Veränderung der Einstellung um einen Scalentheil (Millimeter) etwa $\frac{1}{5000}^\circ$.

§ 5. Bei der Wahl des Calorimeters musste berücksichtigt werden, dass die totale zu messende Wärmemenge in einigen Fällen bis auf 0,05 Grammc calorien herabsank; es musste also jedenfalls gefordert werden, dass 0,001 Grammc calorien noch geschätzt werden könnten. Es sollte zu den Versuchen ein Dilatationscalorimeter benutzt werden; so nenne ich ein Calorimeter, bei welchem die zu bestimmende Wärmemenge einer calorimetrischen Substanz zugeführt und durch deren (positive oder negative) Dilatation gemessen wird. Die Dilatation rührt entweder daher, dass, wie z. B. bei dem Bunsen'schen Eiscalorimeter, die calorimetrische Substanz eine Aenderung ihres Aggregatzustandes, oder daher, dass sie eine Temperaturerhöhung erfährt. In beiden Fällen können wir die Volumänderung v in Cubikcentimetern, welche der zugeführten Wärme w in Grammc calorien entspricht:

(2)

$$v = w \cdot e$$

setzen. e , die einer Grammc calorie entsprechende Volumenänderung, ist die theoretische Empfindlichkeit. Die Volumenänderung v wird gemessen durch die Verschiebung eines Flüssigkeitsfadens in einer engen Röhre, dem Scalrohr. Sei γ das Volumen in Cubikcentimetern, das 1 mm des Scalrohrs entspricht, δ die v entsprechende Längsverschiebung in Millimetern, so ist:

$$(3) \quad v = \gamma \cdot \delta, \quad \delta = w \cdot \frac{e}{\gamma} = w \cdot \varepsilon.$$

ε , die Längsverschiebung in Millimetern für eine Gramm-calorie, ist die praktische Empfindlichkeit. Dieselbe ist um so grösser, je kleiner γ , oder je enger das Scalenrohr. Die Grenze, bis zu welcher der Durchmesser des Scalenrohres ohne Nachtheil vermindert werden kann, ist aber bei den verschiedenen Methoden aus praktischen Gründen eine verschiedene. Verstehen wir daher in Gleichung (3) unter γ den kleinsten Werth, welchen man jedesmal dieser Grösse geben darf, so ist ε die praktische Empfindlichkeit eines Calorimeters, in welchem die betreffende Substanz benutzt wird.

Für das Bunsen'sche Eiscalorimeter ist:

$$(4) \quad e = \frac{\sigma_1 - \sigma_2}{\lambda},$$

wo λ die latente Schmelzwärme des Eises, σ_1 und σ_2 die specifischen Volumina des Eises und des Wassers von 0° bedeuten.

Ein Dampfc calorimeter könnte man ein Calorimeter nennen, bei welchem die zu bestimmende Wärmemenge, verwandt um unter constantem Drucke eine tropfbare Flüssigkeit, etwa Wasser von 0° , zu verdampfen, durch die Volumenänderung beim Verdampfen gemessen würde. Für ein solches Wasserdampfc calorimeter würde auch der Ausdruck (4) gelten, wenn unter λ die latente Verdampfungswärme bei 0° und unter σ_2 und σ_1 die specifischen Volumina des tropfbaren und dampfförmigen Wassers unter dem Drucke der Sättigung verstanden werden.

Für ein Calorimeter, bei welchem die zu messende Wärme verwandt wird, um die Temperatur der calorimetrischen Substanz zu erhöhen, hat man, abgesehen von der Correction wegen Wärmeverlustes:

$$(5) \quad e = \frac{\alpha}{c \cdot d},$$

wo α den Ausdehnungscoefficienten, c die specifische Wärme und d die Dichte bedeutet.

Was die zulässigen Werthe von γ bei den verschiedenen

Methoden betrifft, so zeigten sich beim Bunsen'schen Eis-calorimeter schon für $\gamma = 0,000\,064\,1$ ccm Nachtheile durch die Trägheit des Quecksilberfadens.¹⁾

Beim Luftcalorimeter muss man einen beiderseits begrenzten Flüssigkeitsindex anwenden, etwa einen dünnen Aetherfaden hinter einem dickeren Petroleumfaden. Schon für $\gamma = 0,000\,135$ ccm musste wegen der Trägheit des Fadens durch Klopfen nachgeholfen werden.

Bei einem Aethercalorimeter, dessen ganz mit Aether gefülltes Gefäss sich in eine Capillare mit $\gamma = 0,000\,014\,23$ ccm fortsetzte, wurde noch gar keine Trägheit des Fadens beobachtet. Nach diesen Angaben ist die folgende Tabelle zusammengestellt, welche eine Uebersicht der theoretischen (e) und praktischen (ϵ) Empfindlichkeit verschiedener Dilatations-calorimeter gibt.

Tabelle I.

	e	γ	ϵ
Wasser 0°	0,00014	0,000 014 23	9,85
Eiscalorimeter	0,0014	0,000 077 33	14,7
Aether 0°	0,0040	0,000 014 23	281
Luft	11,9	0,000 135	88148
Wasserdampfc calorimeter 0°	333,8	—	—

Die Empfindlichkeit des Eiscalorimeters in seiner bisherigen Form erweist sich hiernach für unseren Zweck zu klein; da ferner Drähte von 12 cm Länge dem Versuche unterworfen werden sollten, so hätte man dem Calorimeter eine unverhältnissmässige Länge geben müssen, wenn nicht wesentliche Vortheile derselben verloren gehen sollten.

Bemühungen, ein Dampfc calorimeter zu construiren, blieben erfolglos.

Cazin²⁾ hat zu Bestimmungen der vorliegenden Art ein Luftcalorimeter benutzt. Hr. Hönig hat systematische Ver-

1) Vgl. Bunsen, Pogg. Ann. 141. p. 1. 1870. Vielleicht könnte man diesen Uebelstand dadurch vermindern, dass man hinter einem weiteren, mit Quecksilber gefüllten Rohr ein engeres mit einem Aetherfaden als Index anbringt.

2) Cazin, Ann. de chim. et de phys. (5) 6. p. 493—554. 1875.

suche mit verschieden gebauten, auch nach der Differentialmethode eingerichteten Luftcalorimetern angestellt, aber keine constanten Resultate erlangen können. Als Ursache der variablen Angaben eines solchen Instrumentes stellten sich geringe Feuchtigkeitsmengen heraus, wie sie bei Versuchen der vorliegenden Art sehr schwer zu vermeiden sind. Wie grosse Fehler kleine bei Wärmezufuhr verdampfende Flüssigkeitsmengen bedingen können, geht aus der äusserst grossen Empfindlichkeit des Dampfcalorimeters hervor (s. Tab. I).

Ein Aethercalorimeter, dessen Empfindlichkeit nach Tab. I hinreichend gross genug gemacht werden kann, ergab sich schliesslich als das den vorliegenden Anforderungen am meisten entsprechende Instrument. Die Angaben desselben erwiesen sich bei passender Construction als völlig constant; auch die Correction wegen des Wärmeverlustes liess sich bestimmen, allerdings nicht mit der den sicheren Angaben selbst entsprechenden Schärfe.

§ 6. Das Calorimeter (s. Fig. 10) stellt in seinen wesentlichen Theilen ein grosses Aetherthermometer dar, dessen etwa 50 ccm fassendes Gefäss *G* sich in eine Capillare *C* von 0,0673 mm Radius fortsetzt; 1 mm der Capillare entspricht 0,000 014 23 ccm. Die Bewegungen des Aethermeniskus werden an der transparenten, von hinten beleuchteten Scala *T* mit Lupe beobachtet. Die zerbrechliche Capillare wird geschützt durch ein sie umgebendes Rohr *V*, welches mit seinem unteren Ende an das Gefäss *G* angeschmolzen ist. Durch eine über die Capillare gestülpte, nicht dicht schliessende Kappe wird der Aether hinreichend am Verdampfen gehindert. Die Eisenmassen, welche dem Versuche unterworfen wurden, befanden sich in der Axe des Gefässes *G*; sie waren zum Schutze gegen Angriff durch den Aether in einen sehr dünnwandigen zugeschmolzenen Glaszylinder *R* eingeschlossen und wurden in demselben durch ein wenig Glaswolle fixirt. Der Glaszylinder wurde durch angeschmolzene Zäpfchen *a* in der Axe des Gefässes *G* gehalten. An den Hals von *G* ist bei *P* ein U-förmig gebogenes Rohr *Q* mit dem Glashahne *H* angesetzt. Da Verschlüsse durch Kautschuk, Kork oder Glasschliffe hier gar nicht zu brauchen

sind, so wurde, um neue Eisenmassen einzuführen, jedesmal das Calorimeter von Aether entleert, das Gefäß *G* unten geöffnet und die alten Eisenmassen gegen die neuen vertauscht; sodann wurde unten wieder zugeschmolzen und das Calorimeter frisch mit Aether gefüllt. Dazu saugte man Luft aus dem oberen Ende der Capillare durch eine Luftpumpe heraus und zog Aether durch das Rohr *Q* ein.

Ist das Gefäß *G* ganz mit Aether gefüllt, so wird in *Q* Quecksilber eingegossen, bis dasselbe in dem einen Schenkel des U bis *m*, in dem anderen bis über den Hahn *H* reicht, und der überschüssige Aether oberhalb des Quecksilbers in *Q* entfernt. Oeffnet man den Hahn *H*, so wird durch den Druck des Quecksilbers der Aether in der Capillare in die Höhe getrieben. Hierdurch ist es erstens möglich, jede Luftblase zu entfernen, die am Eingange der Capillare sich bildet, und sodann den Meniskus in der Capillare durch Heben passend einzustellen. Steht er zu hoch, so wird etwas Aether durch Erwärmen und Verdampfen entfernt. Erst nachdem das seitliche Rohr *Q* angebracht war, ist das Calorimeter zu einem brauchbaren, leicht zu handhabenden Instrumente geworden.

§ 7. Bei den Versuchen wurde folgendermassen verfahren. Nachdem das Calorimeter eine unveränderliche Einstellung angenommen hatte, wurde der Interruptor in Thätigkeit gesetzt, eine passende Zeit hindurch (gewöhnlich 3 Minuten lang) in Bewegung gehalten und von Minute zu Minute der Stand des Aethermeniskus abgelesen. Die Ablesungen wurden, nachdem der Interruptor angehalten war, fortgesetzt, gewöhnlich so lange, bis der Meniskus seine Anfangseinstellung wieder angenommen hatte. Fig. 11 (Curve *v'*) zeigt für einen Versuch die beobachtete Volumenvermehrung in ihrer Abhängigkeit von der Zeit. Man sieht, dass, nachdem der Interruptor angehalten worden war, noch eine weitere Volumenvermehrung in den nächsten zwei Minuten eintrat. Dies rührt daher, dass dann noch Wärme von dem Eisen durch das Glas hindurch dem Aether mitgeteilt wurde, und zwar in den ersten Minuten mehr Wärme, als dem Aether durch das umgebende Eiswasser entzogen wurde.

Würde nun während der Dauer des Versuches der Aether keine Wärme nach aussen abgeben, so würde die producirte Wärme w nach der Formel:

$$(6) \quad w = \frac{v \cdot c \cdot \Delta}{\alpha}$$

in der Bezeichnung der Gleichung (5) zu berechnen sein, wenn v die ganze beobachtete Volumenvermehrung bedeutet. Es findet aber während des Versuches eine Wärmeabgabe nach aussen an das Eiswasser statt, und es ist daher die beobachtete Volumenvermehrung v' kleiner als v . Um v aus v' zu finden, verfuhr man folgendermassen. Die Eisenmassen wurden aus dem Calorimeter entfernt und durch eine sehr dünnadrähtige Platinspirale von dem Durchmesser und der Länge des das Eisen umschliessenden Glasrohres ersetzt. Dieser Platinspirale konnte durch einen hindurchgeleiteten Strom eine passende Wärmemenge mitgetheilt werden. In diesem Falle kann man annehmen, dass in unmerklich kurzer Zeit die ganze producirte Wärme an den Aether abgegeben wird. Sollte nun z. B. die Wärmemenge bestimmt werden, welche während der vierten Minute des obigen Versuches nach aussen abgegeben wurde, bezüglich die dadurch erzeugte Volumenverminderung γ , so regulirte man zunächst die Stromintensität so, dass nach Ablauf der dritten Minute dieselbe Volumenvermehrung eingetreten war, wie nach Ablauf der dritten Minute des obigen Versuches. Am Ende der dritten Minute wurde dann der Strom unterbrochen und die in der nächsten Minute durch Abkühlung eintretende Volumenverminderung am Aethermeniskus beobachtet, sie sei γ_3 . Sodann wurde γ_4 bestimmt, dessen Bedeutung aus der Bedeutung von γ_3 folgt, und nun angenommen:

$$\gamma = \frac{\gamma_3 + \gamma_4}{2}.$$

Diese Annahme ist nicht ganz genau, weil bei gleicher mittlerer Temperatur der Aethermasse die Wärmevertheilung in dem Hauptversuche eine andere war, als in dem Hilfsversuche; die Correction wird nach der benutzten Methode zu gross ausfallen, weil in dem Hilfsversuche die Wärmewelle weiter fortgeschritten ist, als in dem Hauptversuche.

Es wurden nun die den verschiedenen Minuten entsprechenden Werthe von γ über derselben Zeitabsissenaxe wie die Werthe von v' aufgetragen und jene diesen hinzugefügt. Man erhielt so eine zweite Curve, welche als die Curve der v angesehen wurde; der dem höchsten Punkte dieser Curve entsprechende Werth von v wurde sodann in die Gleichung (6) eingeführt und aus ihr die gesuchte Grösse w berechnet.

Die Werthe α , c , Δ wurden für den benutzten Aether experimentell bestimmt, α durch ein Dilatometer, Δ durch das Pyknometer, c nach der Abkühlungsmethode.

§ 8. Von der ausführlichen Mittheilung der Versuchsergebnisse des Hrn. Hönig nehme ich hier Abstand, weil ich diese Resultate aus verschiedenen Gründen nur als provisorische betrachten kann. Es haben sich mir u. a. Zweifel an der Genauigkeit der für den benutzten Aether ermittelten Constanten ergeben, welche Zweifel nicht zu heben waren, da der benutzte Aether nicht mehr vorhanden war. Im ganzen und grossen aber möchte ich für die Richtigkeit der Resultate garantiren, da ich eine Versuchsreihe selbst vollständig durchgeführt und berechnet habe, und mein Resultat im ganzen mit dem des Hrn. Hönig übereinstimmte. Aus dem angeführten Grunde beschränke ich mich auf die Mittheilung der Endresultate, welche in der folgenden Tab. II vereinigt sind. Mit jedem Stabe oder Bündel wurden nach dem geschilderten Plane je zwei doppelte Versuchsreihen ausgeführt. Die erste Reihe (1) betrifft den einfachen Cyklus, in welchem die magnetisirende Kraft zwischen 0 und $+k$ variirte. F_1 bedeutet die durch statische Versuche bestimmte magnetische Frictionswärme für unendlich kleine Geschwindigkeit, W_1 die bei den Versuchen mit dem Interruptor calorimetrisch bestimmte Wärmemenge; beide Wärmemengen sind gerechnet für einen Cyklus und für das Gramm Eisen und angegeben in Milliontel Grammcalthorien. Die zweite Reihe (2) betrifft den entsprechenden Doppelcyklus, in welchem die magnetisirende Kraft zwischen $-k$ und $+k$ variirte. F_2 und W_2 haben für diesen Fall dieselbe Bedeutung, wie F_1 und W_1 für den ersten Fall. k war jedesmal wenig ver-

schieden von dem 170fachen der Horizontalcomponente der erdmagnetischen Kraft in Freiburg. In die Tabelle sind noch die Verhältnisse F_2/F_1 , W_2/W_1 , W_1/F_1 , W_2/F_2 aufgenommen. Es bedeutet N die Anzahl der Drähte im Bündel, μ die Masse des Bündels. Die Radien der Drähte betrugen:

bei Bündel I . .	0,011 cm	bei Stab I . .	0,4 cm
„ „ II . .	0,034 „	„ „ II . .	0,7 „

Bündel III war aus Streifen dünnen Eisenbleches gebildet; die Dicke des Bleches betrug 0,0165 cm, die Breite des Streifens 0,7 cm. Sämmtliche Bündel und Drähte waren 12 cm lang.

Tabelle II.

	N	μ	F_1	W_1	F_2	W_2	$\frac{F_2}{F_1}$	$\frac{W_2}{W_1}$	$\frac{W_1}{F_1}$	$\frac{W_2}{F_2}$
Bündel I .	370	14,77	9,2	5,3	28,0	17,6	3,04	3,32	0,58	0,63
Bündel II .	150	14,47	4,9	5,2	17,6	17,4	3,59	3,35	1,06	0,99
Stab I .	1	13,01	5,1	13,3	18,9	46,0	3,71	3,46	2,61	2,43
Stab II .	1	39,32	0,40	5,6	1,60	10,1	4,00	1,80	14,0	6,31
Bündel III .	—	13,00	3,7	2,4	12,0	7,8	3,24	3,25	0,65	0,65

§ 9. Aus den hier nicht mitgetheilten Tabellen, welche die magnetischen Momente in ihrer Abhängigkeit von der magnetisirenden Kraft zeigen, ergibt sich erstens, dass der Sättigungsgrad, bis zu welchem die Magnetisirung fortschritt, im allgemeinen etwa dem Wendepunkt¹⁾ entsprach, bei welchem nahezu die mittlere Intensität der Magnetisirung der magnetisirenden Kraft proportional ist; es sind dabei die Werthe des magnetischen Momentes für aufsteigende magnetisirende Kräfte zu Grunde gelegt. Die mittlere Magnetisirungszahl, d. i. der Quotient aus dem mittleren in der Volumeneinheit vorhandenen Moment in die dabei wirkende magnetisirende Kraft ergibt sich für den grössten vorkommenden Werth der magnetisirenden Kraft (dem 170fachen der Horizontalcomponente des Erdmagnetismus) bei

1) G. Wiedemann, Galvanismus. 2. Aufl. 2. p. 352—54.

Bündel I . . . zu 21,7	Stab I . . . zu 12,9
„ II . . . „ 20,8	„ II . . . „ 7,2
Bündel III aus Blechen zu 20,1.	

Dass die Magnetisirungszahl bei den hier vorkommenden Sättigungsgraden für Bündel aus dünnen Drähten sich grösser als für massive Stäbe ergibt, entspricht Erfahrungen von Waltenhofen.¹⁾

§ 10. Wäre die Coërcitivkraft Null, und rührte die Wärme in den calorimetrischen Versuchen nur von der electrischen Leitungsfähigkeit des Eisens her, so müsste offenbar $W_2/W_1 = 2$ oder die Wärme des Doppelcyclus das Doppelte der Wärme des einfachen Cyclus sein. Dieses Verhalten zeigt nahezu, seinem magnetischen Verhalten entsprechend, der dicke Stab II. Hier ist sogar $W_2/W_1 < 2$, wofür ich eine Erklärung nicht zu geben weiss.

Für die anderen Eisenmassen ist jenes Verhältniss $W_2/W_1 > 2$. Es ist dies eine doppelte Folge der Coërcitivkraft, erstens eine directe, indem von dieser Kraft die magnetische Frictionswärme herrührt, zweitens eine indirecte, indem bei wechselnder Richtung der magnetisirenden Kraft nicht nur der temporäre, sondern auch der permanente Magnetismus das Zeichen wechselt; aus diesem Grunde muss die electromagnetische Wärme in jedem der beiden Theile des Doppelcyclus grösser sein, als in dem einfachen Cyclus.

Um diesen Punkt durch ein directes Experiment zu beweisen, wurde mit jeder der benutzten Eisenmassen noch folgender Versuch angestellt. Dieselben wurden in eine eng an sie anschliessende Spirale *S* von 400 bis 500 Windungen und einem Widerstand von 6,5 bis 8,5 S.-E. eingelegt, in deren Schliessungskreis eine Platinspirale von 25,5 S.-E. Widerstand eingeschaltet war; diese Platinspirale befand sich in einem Aethercalorimeter der beschriebenen Art. Die von der Spirale *S* umgebenen Eisenmassen wurden nun genau wie bei den früheren Versuchen in die Magnetisirungsspirale *Z* eingeführt und die beim Spiel des

1) von Waltenhofen, Wien. Ber. 61. II. Abth. 1870.

Interruptors in dem Platindraht erzeugten Wärmemengen G_1 und G_2 für den einfachen und für den Doppelcyclus gemessen. Die folgende Tabelle enthält die Resultate dieser Versuche.

Tabelle III.

	$\frac{G_2}{G_1}$	$\frac{W_1}{W_2}$
Bündel I .	3,04	3,32
Bündel II .	2,40	3,35
Stab I .	2,50	3,46
Stab II .	1,80	1,80
Bündel III .	2,20	3,25

Für den Stab II ergibt sich $G_2/G_1 = W_2/W_1$; für die anderen Eisenmassen ist $G_2/G_1 > 2$, wodurch die indirecte Wirkung der Coërcitivkraft auf die electromagnetische Wärme dargelegt ist.

Bei diesen Versuchen wurde noch mittelst des Disjunctors die electromagnetische Wärme des Schliessungs- und Oeffnungsstromes für den einfachen Cyclus getrennt untersucht. Es ergaben sich beide Wärmemengen genau gleich. Auch hatte die Einschaltung des Fizeau'schen Condensators keinen Einfluss auf die erregte Wärme, obgleich durch denselben der Oeffnungsfunke am Disjunctor fast ganz zum Verschwinden gebracht wurde. Bei der Beurtheilung dieser Ergebnisse muss man sich erinnern, dass die Magnetisirungsspirale sich innerhalb des doppeltwandigen Zinkcylinders befand, dass also auf beiden Seiten derselben dicht an ihr ein geschlossener metallischer Cylinder vorhanden war.

§ 11. Wir müssen jetzt zu ermitteln suchen, welche Antheile der wirklich beobachteten Wärmemengen W_1 und W_2 den § 1 erörterten drei Ursachen der Wärmeproduction zuzuschreiben sind.

Was zunächst die Wärmeproduction durch den Thomson'schen Effect anlangt, so lässt sich zeigen, dass diese bei den vorliegenden Versuchen keinen merklichen Beitrag zu der wirklich beobachteten Wärme liefert. Ist nämlich dw die Wärme, welche einer Eisenmasse wie der in § 1 be-

trachteten zugeführt werden muss, wenn die magnetisirende Kraft k um dk und die absolute Temperatur T um dT wachsen soll, und setzen wir:

$$(7) \quad dw = Mdk + NdT,$$

so gibt das Carnot'sche Princip in Verbindung mit dem ersten Hauptsatz der mechanischen Wärmetheorie:

$$(8) \quad M = \frac{T}{J} \cdot \frac{\partial m}{\partial T},$$

wenn m das magnetische Moment bedeutet, und J das mechanische Wärmeäquivalent in absolutem Maass ist.

Für eine adiabatische Zustandsänderung ist:

$$(9) \quad dT = -\frac{M}{N} dk.$$

M kann erfahrungsgemäss als eine mit einem sehr kleinen numerischen Factor behaftete Grösse angesehen werden. Daher können wir in erster Annäherung N als unabhängig von T und k betrachten und haben:

$$(10) \quad N = c \cdot v \cdot \sigma,$$

wo c die spezifische Wärme, v das Volumen und σ die Dichte der Eisenmasse ist.

Setzen wir ferner:

$$(11) \quad m = \vartheta_0 (1 + \beta k) \cdot k \cdot v, \quad \text{so ist:}$$

$$(12) \quad \frac{\partial m}{\partial T} = \vartheta_0 \cdot \beta \cdot k \cdot v, \quad \text{folglich:}$$

$$(13) \quad M = \frac{T}{J} \cdot \vartheta_0 \beta \cdot k \cdot v.$$

Sei:

$$(14) \quad 2f = \frac{\vartheta_0 \beta}{J \cdot c \cdot \sigma},$$

so folgt aus (9) in Verbindung mit (10) und (13) für die adiabatische Zustandsänderung:

$$(15) \quad T = T_0 \cdot e^{-f(k^2 - k_0^2)}$$

oder für $k_0 = 0$:

$$(15_a) \quad T = T_0 \cdot e^{-f \cdot k^2}$$

oder endlich, da $f \cdot k^2$ eine sehr kleine Zahl ist, hinreichend genau:

$$(15_b) \quad T - T_0 = -T_0 \cdot f \cdot k^2.$$

Betrachten wir nun den einfachen Cyclus, so ist die grösste Temperaturänderung Θ , welche beim Wachsen von k eintreten kann, die, welche sich aus (15_b) ergibt, wenn für k

der grösste Werth der magnetisirenden Kraft gesetzt wird. Die gleiche und entgegengesetzte Temperaturänderung wird entstehen, wenn k bis 0 wieder abnimmt. Daraus folgt, dass die Temperaturdifferenz für dasselbe k im Cyclus den Werth 2Θ nicht überschreiten kann, und folglich die Differenz y der magnetischen Momente bezogen auf das Gramm Eisen für dasselbe k :

$$(16) \quad y < \frac{\vartheta_0 \cdot k}{\sigma} \cdot 2\beta \cdot \Theta.$$

Daher ist der Flächeninhalt A_1 der Arbeitscurve für den Cyclus:

$$A_1 < \int y dk,$$

$$(17) \quad A_1 < \frac{\vartheta_0 \cdot k^2}{\sigma} \cdot \beta \cdot \Theta.$$

Nach G. Wiedemann¹⁾ nimmt das temporäre Moment eines Eisenstabes bei einer Temperaturerhöhung von 20° auf 100° um $\frac{1}{2}$ Proc. ab. Setzt man dementsprechend $\beta = -1/10^4$, ferner $\vartheta_0 = 20$, $c = 0,114$, $\sigma = 7,7$, $J = 42500.981$, so wird $\Theta = 8,6/10^6$ Centigrad und $A_1 < 2,6/10^6$, während der Arbeitswerth der wirklich beobachteten Wärme 100 absolute Einheiten und mehr betrug.

§ 12. Es bleibt noch übrig, die electromagnetische Wärme von der magnetischen Frictionswärme zu trennen. Ich will zu dem Ende versuchen, einen oberen Grenzwert der electromagnetischen Wärme aus der Theorie herzuleiten.

Vernachlässigt man die electriche Selbstinduction im Eisen, so wird man einen zu grossen Werth der electromagnetischen Wärme erhalten. Denkt man sich anstatt eines begrenzten Eisencylinders in einem begrenzten Solenoid einen unbegrenzten Cylinder in einem unbegrenzten Solenoid, so wird man für ein Stück des unbegrenzten Cylinders von der Länge des begrenzten ebenfalls einen grösseren Werth der electromagnetischen Wärme erhalten. Hiernach ist zunächst folgende Aufgabe zu behandeln: In einem unendlichen Solenoid befindet sich coaxial mit demselben ein unendlich langer massiver Eisencylinder. Der Strom im Solenoid sei variabel; es soll mit Vernachlässigung der Selbstinduction die electromagnetische Wärme berechnet werden, welche im Eisen entwickelt wird.

1) Wiedemann, Galvanismus, 2. Aufl. 2. p. 604.

Die Z-Axe sei die Solenoidaxe, dann sind die Componenten des Vectorpotentials im Punkt x, y, z im Innern:

(18) $F = -2\pi n' i' y; \quad G = 2\pi n' i' x; \quad H = 0,$
wenn n' die Windungszahl per Längeneinheit, i' die Stromintensität im Solenoid in electromagnetischem Maass ist.

Sieht man ab von der Gegenwirkung des inducirten Magnetismus gegen die Magnetisirung, so sind die Componenten des von der Magnetisirung herrührenden Vectorpotentials im Innern des Eisens:

(19) $F' = -4\pi \vartheta \cdot 2\pi n' y i'; \quad G' = 4\pi \vartheta \cdot 2\pi n' x i'; \quad H' = 0,$
wenn ϑ die Magnetisierungsahl bedeutet.

Sind u, v, w die Stromcomponenten im Punkt x, y, z des Eisens, κ dessen specifischer Leitungswiderstand, q die Potentialfunction der freien Electricität, so ist:

$$(20) \quad \begin{cases} \kappa u = 2\pi n' y \frac{di'}{dt} (1 + 4\pi \vartheta) - \alpha \cdot \frac{dq}{dx} \\ \kappa v = -2\pi n' x \frac{di'}{dt} (1 + 4\pi \vartheta) - \alpha \cdot \frac{dq}{dy} \\ \kappa w = -\frac{dq}{dz} \cdot \alpha. \end{cases}$$

Durch Benutzung der Oberflächenbedingung für q an der Mantelfläche des Cylinders ergibt sich in bekannter Weise q constant, daher:

$$(21) \quad \begin{cases} \kappa \cdot u = 2\pi n' y \cdot \frac{di'}{dt} (1 + 4\pi \vartheta) \\ \kappa \cdot v = -2\pi n' x \cdot \frac{di'}{dt} (1 + 4\pi \vartheta). \end{cases}$$

Fallen Cylinderaxe und Solenoidaxe nicht zusammen, so tritt freie Electricität auf. Wäre di'/dt constant, so würden dennoch für den stationären Zustand die Strömungen ungeändert bleiben. Thatsächlich ist das nicht der Fall, aber die Aenderung der Strömungen, wie mir Hr. Lorberg mittheilte, unter den Versuchsbedingungen völlig zu vernachlässigen.

Ist q die Resultante von u und v , so ist:

$$(22) \quad \kappa^2 q^2 = 4\pi^2 n'^2 (1 + 4\pi \vartheta)^2 \cdot r^2 \cdot \left(\frac{di'}{dt}\right)^2, \quad r^2 = x^2 + y^2.$$

Führt man cylindrische Coordinaten r, φ, z ein, so ist die in dem Raumelement $r \, dq \, dr \, dz$ entwickelte Wärme in

absolutem Maass $q^2 \kappa \cdot r \, dq \, dr \, dz$, woraus die im Cylinder entwickelte Wärme durch Integration über den Cylinder gefunden wird.

Es werde nun der Strom im Solenoid zur Zeit 0 geschlossen, dann ist die im Eisen durch die Schliessungsinduction entwickelte Wärme:

$$(23) \quad E_s = \frac{1}{\pi} \cdot (1 + 4\pi \vartheta)^2 \cdot n'^2 \cdot 2\pi \cdot \frac{v^2}{l} \cdot \int_0^\infty \left(\frac{di'}{dt}\right)^2 \cdot dt,$$

wenn v das Volumen, l die Länge des Cylinders bedeutet.

Vernachlässigt man die Wirkung benachbarter Leiter auf die Schliessungsinduction im Solenoid, so ist:

$$(24) \quad \int_0^\infty \left(\frac{di'}{dt}\right)^2 \cdot dt = \frac{1}{2} i'_0{}^2 \cdot \frac{w}{P},$$

wenn w der Widerstand des Solenoids, P dessen Potential auf sich selbst und i'_0 die definitive Stromintensität ist. Da weiter, wie aus den Versuchen des § 10 hervorgeht, die electromagnetische Wärme der Oeffnungsinduction der der Schliessungsinduction in unserem Fall gleich kommt, so ist die electromagnetische Wärme für den Cyclus und den einzelnen Draht:

$$(25) \quad E' = 2 \cdot E_s.$$

Daraus ergibt sich endlich die auf die Masseneinheit bezogene electromagnetische Wärme in calorischem Maass für den einfachen Cyclus und ein Bündel von N Drähten und der Gesamtmasse μ , wenn noch J das mechanische Wärmeäquivalent in absolutem Maass ist:

$$(26) \quad E_1 = \frac{1}{\pi} \cdot (1 + 4\pi \vartheta)^2 \cdot n'^2 \cdot 2\pi \cdot \frac{\mu}{N} \cdot \frac{1}{\sigma^2} \cdot \frac{1}{l} \cdot i'_0{}^2 \cdot \frac{w}{P} \cdot \frac{1}{J}.$$

Die Data für die numerische Rechnung sind im C.-G.-S.-System: $\kappa^1) = 10^5 \cdot 1,0615 \cdot 0,099 = 10500$.

$$n' = 346/21,7, \quad \sigma = 7,7, \quad l = 12, \quad i'_0 = 0,176, \\ w^2) = 6,07 \cdot 10^9, \quad P = 368 \cdot 10^4, \quad J = 981 \cdot 42500.$$

1) Der spezifische Leitungswiderstand des Eisens in Bezug auf Quecksilber ist 0,099, Ohm/S.-E. = 1,0615 gesetzt (W. Siemens, Electr.-techn. Zeitschr.)

2) w war 5,725 S.-E.

Mit diesen Werthen wird:

$$E_1 = \frac{0,0109}{J} \cdot (1 + 4\pi \vartheta)^2 \cdot \frac{\mu}{N},$$

und es ist dies ein oberer Grenzwert für E_1 .

Die electromagnetische Wärme E_2 für den Doppelcyclus ist grösser als $2E_1$; ich setze:

$$(27) \quad E_2 = E_1 \cdot \frac{G_2}{G_1} \text{ (s. Tab. III).}$$

Bei der Bestimmung der Magnetisirungszahl ϑ ist der durch die jeweilige magnetisierende Kraft dem permanenten hinzugefügte Magnetismus zu berücksichtigen. Ich finde so für:

Bündel I	18,6	Stab I	11,6
Bündel II	18,2	Stab II	6,9

Diesen Angaben gemäss sind die Werthe von E_2 in der folgenden Tabelle IV berechnet.

Tabelle IV.

	E_1	W_1	E_2	W_2	$\frac{E_1}{W_1}$	$\frac{E_2}{W_2}$
Bündel I . .	0,58	5,3	1,76	17,6	0,11	0,10
Bündel II . .	1,34	5,2	3,22	17,4	0,26	0,19
Stab I . .	73,3	13,3	183,3	46,0	5,5	4,0
Stab II . .	78,0	5,6	140,4	10,1	13,9	13,9

§ 13. Aus dieser Tabelle ergeben sich in Verbindung mit Tab. II folgende Schlüsse:

1. Das Ansteigen des Verhältnisses W/F (Tab. II) mit wachsender Dicke der Drähte findet durch das Ansteigen des Verhältnisses E/W , d. h. durch die mit wachsender Dicke mehr und mehr hervortretende electromagnetische Wärme seine hinreichende Erklärung (Tab. IV).

2. Für Bündel I ist die electromagnetische Wärme jedenfalls kleiner als 10 und 11 Proc., für Bündel II kleiner als 26 und 19 Proc. der ganzen beobachteten Wärme bezüglich für den einfachen und den Doppelcyclus; der weitaus grösste Theil der wirklich beobachteten Wärme ist also in diesen Fällen magnetische Frictionswärme (Tab. IV).

3. Die wirklich beobachtete Wärme W ist für Bündel I zu etwa $\frac{2}{3}$ der magnetischen Frictionswärme für unendlich

kleine Geschwindigkeit gefunden; dasselbe Ergebniss hat das aus dünnen Blechstreifen gebildete Bündel III geliefert (Tab. II). Die magnetische Frictionswärme oder die gegen die Coërcitivkräfte geleistete Arbeit ist also verhältnissmässig wenig verschieden, mag eine Aenderung der Magnetisirung in einem Bruchtheil einer Secunde oder unendlich langsam erfolgen. Es trifft mithin auch hier die Analogie der Coërcitivkraft mit der Reibung fester Körper zu, welche sich jedenfalls auch sehr wenig mit der Geschwindigkeit ändert.

Darauf, dass W um $\frac{1}{3}$ kleiner als F gefunden wurde, ist bei dem provisorischen Charakter der vorliegenden Versuche kein Gewicht zu legen. Möglicherweise blieb beim Spiel des Interruptors wegen Induction in den benachbarten Metallmassen (p. 829) die Stromintensität merklich hinter ihrem constanten Endwerth zurück.

Es wird beabsichtigt, nach der dargelegten Methode, deren Brauchbarkeit erwiesen scheint, definitive Versuche anzustellen und diese auch bis zu höheren Sättigungsgraden auszudehnen.

V. Bemerkungen zu Hrn. Hugo Meyer's Abhandlungen über die Magnetisirungsfuction des Stahles; von A. von Waltenhofen.

1) Die im 18. Bde. dieser Annalen enthaltene Abhandlung hat als Hauptresultat den p. 251 besonders hervorgehobenen Satz ergeben, dass die Magnetisirungsfuction anfangs mit der magnetisirenden Kraft wächst.

Ich erlaube mir, darauf aufmerksam zu machen, dass ich diesen Satz, und zwar in einer viel präciseren Formulirung, schon vor zwanzig Jahren in meinen Untersuchungen „über das electromagnetische Verhalten des Stahles“¹⁾ und später noch in anderen Abhandlungen, namentlich: „über die Coërcitivkraft verschiedener Stahlsorten“²⁾ nachgewiesen

1) A. v. Waltenhofen, Wien. Ber. 48. p. 518. 1863.

2) A. v. Waltenhofen, Pogg. Ann. 121. p. 431. 1863.

und veröffentlicht habe. In der letzteren Abhandlung, welche ein Auszug aus der ersteren ist, findet man den Satz von der wachsenden Magnetisirungsfuction des Stahles p. 439 ausgesprochen, und zwar in einer Form¹⁾, welche nicht nur angibt, dass, sondern auch wie die Magnetisirungsfuction des Stahles wächst, nämlich innerhalb gewisser Grenzen proportional der dritten Wurzel der magnetisirenden Kraft. Man findet übrigens diesen Satz unter meinem Namen vielfach anderwärts angeführt, so namentlich in Wiedemann's Galvanismus und Electromagnetismus 2. Aufl. Bd. II p. 342, ja sogar in Lehrbüchern, wie z. B. Müller-Pfaundler, Bd. 3, p. 487 und Pisko, Lehrbuch für Gymnasien und Realschulen p. 313, 1873. Ich selbst habe mich auf jenen Satz mehrfach berufen in den Abhandlungen über mein Verfahren, die Härtegrade von Stahlsorten auf electromagnetischem Wege zu vergleichen²⁾, und bei meinen Untersuchungen über das magnetische Verhalten von Feilspähnen und von pulverförmigem Eisen.³⁾

Dass überhaupt die temporären magnetischen Momente anfangs etwas schneller wachsen, als die Stromintensitäten, hat schon vor mir Hr. G. Wiedemann⁴⁾ gefunden bei Anwendung eines Magnetisierungsverfahrens, dessen Verschiedenheit von dem meinigen ich in meinen oben citirten Abhandlungen erörtert habe. Meine Versuche sind aber die ersten gewesen, welche eine durch eine Gleichung darstellbare Gesetzmässigkeit für den Zusammenhang zwischen den magnetisirenden Kräften und temporären magnetischen Momenten und somit auch für die Magnetisirungsfuction ergeben haben.

1) $y = kx^{1/3}$, wobei y das magnetische Moment, x die magnetisirende Kraft und k eine Constante bedeutet. Die Magnetisirungsfuction $y/x = kx^{-2/3}$ ist eben die von Hrn. H. Meyer mit k bezeichnete Grösse.

2) Insofern ich nämlich die Proportionalitätsconstante meiner oben angeführten Formel bei härterem Stahl (unter übrigens gleichen Umständen) kleiner gefunden habe, als bei weicherem. Dingler's polyt. Journ. 170. p. 201. 1863 u. 217. p. 357. 1875.

3) A. v. Wallenhofen, Wien. Ber. 61. p. 786. 1870 und 79. p. 268. 1879; Wied. Ann. 7. p. 419. 1879.

4) G. Wiedemann, Galv. u. Electromagn. 2. Aufl. 2. (1) p. 344 u. f.

Als neu ist an den diesbezüglichen Versuchsergebnissen des Hrn. Hugo Meyer bemerkenswerth, dass dieselben für die von ihm angewendeten, sehr schwachen magnetisirenden Kräfte (horizontale und verticale Componente des Erdmagnetismus) eine geringere Zunahme der Magnetisirungsfunktion aufweisen, als meine umfangreicheren ¹⁾ Versuche mit den viel stärkeren magnetisirenden Kräften einer Stromspirale.

2) Auf p. 854 der im 19. Bd. von Wied. Ann. 1883 erschienenen Abhandlung wird der Satz: dass die Magnetisirungsfunktion um so kleiner ausfalle, je härter der Stahl ist, als „Satz von Lamont“ hingestellt, wobei der Hr. Verf. Lamont's Handbuch des Magnetismus vom Jahre 1867 citirt. Abgesehen davon, dass es ganz willkürlich ist, dem dort angeführten, sehr unbestimmt formulirten Ausspruch von Lamont überhaupt diesen Sinn beizulegen, habe ich auch diesen Satz schon vor zwanzig Jahren, also vier Jahre vor dem Erscheinen des citirten Buches von Lamont, ausgesprochen, nämlich in meinen bereits citirten Abhandlungen über electromagnetische Härteproben und einen dazu bestimmten (1881 in Paris ausgestellten) Apparat. Die Behauptung des Hrn. Verf., dass der soeben erwähnte Satz keine Allgemeingültigkeit habe, will ich hier nicht weiter erörtern.

Schliesslich will ich hier noch erwähnen, dass auch die Fragen: welche Aenderungen die Magnetisirungsfunktion des Stahles durch vorausgegangene Magnetisirungen erleidet, und ob sie von der Form des Querschnittes der Stäbe abhängt, in meinen vom Hrn. Verf. vollständig ignorirten Arbeiten abgehandelt sind; ferner, dass bei der electricischen Ausstellung in Wien (unter Nr. 276) Diagramme zu sehen sind, welche die Resultate einiger meiner electromagnetischen Untersuchungen und insbesondere auch das hier besprochene Anwachsen der Magnetisirungsfunktion des Stahles darstellen.

1) Die Grenzwerte der dabei in mehreren Abstufungen angewendeten magnetisirenden Kräfte verhielten sich wie 2 zu 15.

**VI. Ueber einige Eigenschaften
kreuzweise verbundener Magnetstäbe;
von A. Toepler.**

(Aus den Sitzungsber. der k. Academie der Wissenschaften zu Berlin
vom 19. Juli 1883 mitgetheilt vom Hrn. Verfasser.)

Bekanntlich bedient man sich bei Ablenkungsbeobachtungen der Drehmomente, welche ein Magnet vom Momente M in den beiden Hauptlagen auf einen zweiten Magnet m in grossem Abstände r ausübt, welche Drehmomente mit:

$$\frac{Mm}{r^3} \left(1 + \frac{x}{r^2} + \dots \right)$$

proportional sind. Der Factor x des zweiten Gliedes bestimmt sich aus Beobachtungen in zwei Abständen oder aus gewissen Annahmen über die Lage der Pole in den Magneten. Vierte und höhere Glieder werden gegen die Einheit vernachlässigt. Lamont hat bemerkt¹⁾, dass bei den sogenannten Sinusablenkungen das zweite Glied verschwindet, wenn der Abstand der Pole im Ablenkungsmagnete in einem bestimmten Verhältniss steht zum Polabstand in der Magnetometernadel. Bedient man sich einer Nadel, deren Dimensionen für den gewünschten Genauigkeitsgrad ausser Betracht fallen, so lässt sich das zweite Glied durch eine Anordnung beseitigen, welche keine Voraussetzung über den Polabstand²⁾ im Ablenkungsmagnete erfordert.

Auf einem unendlich dünnen Stabe seien die beiden Magnetismen symmetrisch zur Stabmitte angeordnet, so zwar, dass beim Zusammenlegen der Stabhälften der unmagnetische Zustand entstehen würde. In dem einen solchen Linear-magnet in der Ferne umgebenden Raum ergeben sich Vereinfachungen für zwei zum Magnete concentrische und coaxiale Kegelflächen.

1) Lamont, Magnetismus p. 182.

2) Unter Polabstand verstehe ich in dem von v. Helmholtz (Sitzungsbericht vom 5. April 1883 S. 405) angegebenen Sinne den aus dem zweiten Gliede nach der Formel $l^2 = \sum \lambda^2 \nu / \sum \lambda \nu$ abgeleiteten mittleren Abstand der Stabmagnetismen, wobei λ den Abstand je zweier correspondirender Theilchen diesseits und jenseits der Stabmitte, ν ihren Magnetismus bezeichnet.

Auf einer Kegelfläche, deren halber Oeffnungswinkel α_1 der Bedingung $\operatorname{tg} \alpha_1 = \sqrt{\frac{1}{2}}$ entspricht, verschwindet das zweite Glied aus denjenigen Kraftcomponenten, welche in die Kegelfläche fallen. Die auf einen entfernten Pol n in dieser Kegelfläche wirkende Componente ist daher mit sehr grosser Annäherung $2 Mn/r^3 \cdot \cos \alpha_1$.

Auf einer zweiten Kegelfläche, deren halbe Oeffnung durch die Bedingung $\operatorname{tg} \alpha_2 = 2$ bestimmt ist, verschwindet das zweite Glied aus den Componenten senkrecht zur Fläche. Die Componente ist für grosse Abstände $Mn/r^3 \cdot \sin \alpha_2$.

Die auf den Kegelflächen verschwindenden Glieder nehmen in beiden Fällen positiven oder negativen Werth an, je nachdem der Pol n innerhalb oder ausserhalb des von der betreffenden Kegelfläche umschlossenen Raumes liegt.¹⁾

Aus dem von der ersteren Kegelfläche Gesagten folgt, dass, wenn man auf eine sehr kleine Nadel m (Fig. 1) aus grossem west-östlichem Abstände r einen regelrecht magnetisirten Stab $n_1 s_1$ wirken lassen würde, welcher mit r den Winkel $\alpha_1 = 39^\circ 13' 54''$ bildet, man Ablenkungen erhalten müsste, deren Tangenten mit r^{-3} sehr nahe proportional sind, falls man Sorge trägt, die zu r senkrechte Kraftcomponente, für welche jene Proportionalität nicht gilt, und welche zu der

1) Sei m das Moment, λ der Abstand zweier punktförmiger Pole, r die Entfernung eines beliebig gelegenen Poles n von der Mitte von λ , α der Winkel zwischen r und λ , so ist mit Ausschluss von vierten, sechsten u. s. w. Gliedern die Componente in der Richtung von r durch:

$$2 \frac{m n \cos \alpha}{r^3} \left\{ 1 + \frac{1}{2} \cdot \frac{\lambda^2 \cos^2 \alpha}{r^2} - \frac{3}{2} \cdot \frac{\lambda^2 \sin^2 \alpha}{r^2} \right\}$$

und die Componente senkrecht zu r durch:

$$\frac{m n \sin \alpha}{r^3} \left\{ 1 + \frac{3}{2} \cdot \frac{\lambda^2 \cos^2 \alpha}{r^2} - \frac{3}{2} \cdot \frac{\lambda^2 \sin^2 \alpha}{r^2} \right\}$$

ausgedrückt. Wenn α beziehungsweise einer der beiden obigen Bedingungen entspricht, so verschwinden in der betreffenden Componente die Correctionsglieder für jedes λ , also auch für die betrachtete magnetische Linie. Das übrige folgt ohne weiteres. Durch dieselben Zahlen $\sqrt{\frac{1}{2}}$ und 2, welche im vorliegenden Falle Winkel bestimmen, ist bei dem Lamont'schen Verfahren das Verhältniss der Poldistanzen der Magnete bestimmt. Sonst haben die Methoden nichts gemein.

Directionskraft des Erdmagnetismus hinzukommt, zu eliminieren. Diese Elimination ist möglich, indem man den Magnet $n_1 s_1$ unter constantem Winkel α_1 um r dreht, bis er in die zu m senkrechte Ebene fällt. Das Experiment würde aber schwierig sein, weil kleine Aenderungen von α_1 schon merklichen Einfluss auf das Magnetometer haben.

Ganz gut gelingt jedoch die Elimination, wenn man den Magnet $n_1 s_1$ mit einem zweiten $n_2 s_2$ von annähernd gleicher Stärke so verbindet, dass sich dieselben unter dem Winkel $2\alpha_1 = 78^\circ 27' 48''$, gemessen zwischen gleichnamigen Schenkeln, kreuzen. Vor dem Härten und Magnetisiren liess ich zwei Stäbe in der Mitte zur Hälfte auseinanderfügen, sodass sie, mit den Einschnitten ineinander gefügt, die in Fig. 1 gezeichnete Combination bilden. Auf einer passenden Umrahmung wurde die Mittellinie ab markirt. Längs dieser Mittellinie berühren

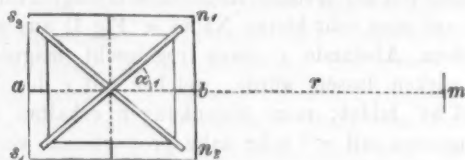


Fig. 1.

sich nun die beiden obenerwähnten, dem Winkel α_1 entsprechenden Kegelflächen beider Stäbe. Daher verschwinden längs dieser Mittellinie sowohl als auch in dem nächst benachbarten Bereich die Correctionsglieder 2. Ordnung für die der Mittellinie parallele Kraftkomponente. Orientirt man diese Mittellinie wie die Axe eines Magnetes in der ersten Hauptlage, so ist, falls die Momente M_1 und M_2 der beiden Stäbe nur angenähert gleich sind, der durch Vernachlässigung der zu r (Fig. 1) senkrechten und nicht ganz compensirten Kraftkomponenten begangene Fehler klein. Er beeinflusst bei 1 Procent Unterschied der Stabmomente die Ablenkungsbeobachtung nur mit etwa $1/9300$ ihres Werthes, falls der mit Spiegel gemessene einfache Ausschlagswinkel 3° nicht überschreitet. Die Orientirung des Systems braucht nur nach Augenmaass zu geschehen. Abweichungen bis zu 1° rechts

oder links veranlassen kaum einen merklichen Unterschied in der Einstellung des Magnetometers. Kurz, der beschriebene Kreuzmagnet verhält sich gegenüber einer entfernten kleinen Nadel, auf welche seine Mittellinie hinzielt, abgesehen von vierten u. s. w. Gliedern, wie ein sehr kleiner, aber sehr kräftiger Magnet vom Moment $(M_1 + M_2) \cos \alpha_1$ in der ersten Hauptlage. Für die Ablenkungsbeobachtungen ist es gleichgültig, ob die Ebene des Systems horizontal oder vertical gestellt ist (s. unten).

Ebenso wie für die erste Hauptlage, so lässt sich auch für die zweite ein entsprechender Kreuzmagnet herstellen. Man braucht den Magnetstäben nur den zwischen ungleichnamigen Schenkeln gemessenen Winkel $2\alpha_2 = 126^\circ 52' 12''$ zu geben und die Transversale cd in der Meridianebene auf die Nadel m hinzielen zu lassen, während ab horizontal liegt. Hier gelten ähnliche Erwägungen wie oben, jedoch darf die Stabcombination selbstverständlich nicht um cd gedreht werden. Dagegen kann r jede beliebige Neigung zum Horizont haben. Wenn nur ab senkrecht zur Meridianebene steht, und cd nach m hinzielt, so wirkt das System wie ein sehr kleiner Magnet vom Moment $(M_1 + M_2) \sin \alpha_2$ in der zweiten Hauptlage. Der aus der Ungleichheit der Momente hervorgehende Fehler der Ablenkungsbeobachtung ist aber in diesem Falle im Verhältniss $4 \operatorname{ctg} \alpha_1 \operatorname{ctg} \alpha_2 = 2,45$ mal grösser als im vorigen.

Die oben angegebenen Winkelwerthe α_1 und α_2 brauchen nur angenähert innegehalten zu werden. In dem Folgenden sind einige Beobachtungen zusammengestellt, welche die tatsächlichen Verhältnisse erläutern. Der Kürze halber will ich die in Rede stehenden Stabcombinationen beziehungs-

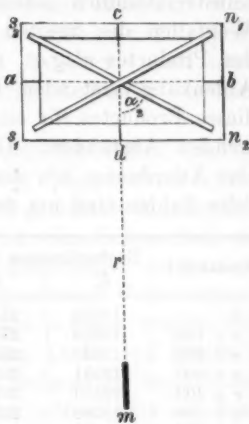


Fig. 2.

weise mit den Benennungen „erster“ und „zweiter Kreuzmagnet“ (K_1 und K_2) bezeichnen, womit zugleich die Hauptlage angegeben ist, für welche die betreffende Combination Geltung hat.

Der erste Kreuzmagnet bestand aus zwei lamellenförmigen Stäben von 160 mm Länge, 17,5 mm Breite und 3,4 mm Dicke, welche in der Richtung der Breite ineinander gefügt waren. Der oben definirte Kreuzungswinkel war $78^\circ 4'$. Der zweite Kreuzmagnet hatte Lamellen derselben Dimensionen, sein Kreuzungswinkel war $128^\circ 29'$.

Jedes der beiden Systeme wurde zum Vergleich in beiden Hauptlagen untersucht, die Mittellinie ab (Fig. 1 und 2) selbstverständlich jedesmal nach West-Ost gerichtet. Das Wegfallen des zweiten Gliedes zeigt sich in der Constanz des Productes $r^3 \tan q$, unter q die im Abstände r erzielte Ablenkung verstanden. Die folgende Tabelle gibt die Werthe dieses Productes für eine Reihe von um je 100 mm zunehmenden Abständen. Die vierte Columnne bezieht sich auf eine Anordnung, von der unten die Rede sein wird. Sämmtliche Zahlen sind um drei Stellen gekürzt.

Abstände r	Beobachtungen in erster Hauptlage			in zweiter Hauptlage	
	K_1	K_2	Parallelstäbe	K_1	K_2
e	19554	25468	11925	12681	15216
$e + 100$	19569	25382	12467	12574	15211
$e + 200$	19546	25288	12817	12496	15218
$e + 300$	19551	25265	13157	12473	15228
$e + 400$	19579	25227	13372	12436	15228
$e + 500$	19585	25219	—	12414	15211
$e + 600$	19574	—	—	—	—
Mittel	19566	—	—	—	15219

Der Anfangsabstand e war bei diesen zu verschiedenen Zeiten beobachteten Reihen verschieden. Er betrug für die Columnen 2 bis 6 resp. 497,5, 600, 502, 499 und 499 mm. Auch waren die magnetischen Ladungen der einzelnen Combinationen wegen anderweitiger Beobachtungen, auf welche es hier nicht ankommt, von Fall zu Fall verschieden.¹⁾

1) Selbstverständlich ergeben sich, wenn ein und derselbe Kreuzmagnet unverändert aus der ersten in die zweite Hauptlage gebracht

Jedesmal waren aber die Momente der Stäbe einer und derselben Combination angenähert ausgeglichen. Der Unterschied der Stabmomente betrug bei den Beobachtungen der Columnen 2 und 6 nur 0,65, resp. 0,35 Proc. des grösseren. Man sieht, dass die Zahlen in diesen beiden Columnen noch nicht $\frac{1}{1000}$ resp. $\frac{1}{1500}$ vom Mittelwerth abweichen. Eine grössere Uebereinstimmung konnte bei den angewandten Hilfsmitteln nicht erwartet werden. Das Magnetometer war ein kleiner gedämpfter Stahlring mit Spiegel.

Bekanntlich nimmt bei gewöhnlichen Stabmagneten das Product $r^3 \tan \varphi$ mit wachsendem r ab für die erste, zu für die zweite Hauptlage. Die Columnen 3 und 5 zeigen, dass sich der zweite Kreuzmagnet in der ersten Hauptlage normal, der erste Kreuzmagnet in der zweiten Hauptlage anomal verhält. Der Letztere ist für diesen Fall übercorrigirt, wie es nach den obigen Erklärungen in der That sein muss.

Wenn sich ein Stabmagnet angenähert durch ein einfaches Polpaar ersetzen lässt, so liegt der Gedanke nahe, den Kreuzmagnet durch zwei parallel gerichtete Magnetstäbe zu ersetzen, deren hypothetische Pole den Eckpunkten des dem Magnetkreuz umschriebenen Rechteckes entsprechen. Unter der von F. Kohlrausch angegebenen Voraussetzung, dass der Polabstand $\frac{6}{10}$ der Stablänge betrage, wurden zwei Stäbe von 100 mm Länge und 15 mm Dicke und Breite im Abstände der Axen = 68 mm fest verbunden, wonach man das Verhalten von K_1 hätte erwarten sollen. Die auf diesen Fall bezüglichen Resultate der Columnne 4 zeigen, dass das System für die erste Hauptlage übercorrigirt war, woraus zu folgern ist, dass der Polabstand für diesen Fall kleiner hätte angenommen werden müssen.¹⁾ Auch eine längs der kürzeren Seite im homogenen Felde magnetisirte Rechtecksplatte zeigte sich anomal. Für solche übercorrigirte wird, Productwerthe, welche sich bis auf den Einfluss der Correctionsglieder wie 2:1 verhalten, ganz wie beim einfachen Stabe. Es bedarf wohl kaum der Erwähnung, dass auch dieser Umstand durch die Beobachtung bestätigt wird.

1) Kohlrausch's Angabe (Wied. Ann. 17. p. 767) betrifft wohl nur Stäbe mit verhältnissmässig kleinerem Querschnitt.

Systeme lässt sich kein bezüglich der betreffenden Hauptlage äquivalentes magnetisches Punktpaar auf der Mittellinie angeben.¹⁾

Eine angenehme Eigenschaft der Kreuzmagnete ist ihre kräftige Wirkung. Die gekreuzten Lamellen ergaben trotz der schiefen Stellung erheblich grössere Ablenkungen, als wenn sie, direct aufeinander liegend, in eine der Hauptlagen gebracht wurden. Dies erklärt sich aus der bekannten Schwächung durch gegenseitige Influenz. Die Schwächung betrug beim Aufeinanderlegen etwa 20, bei der Kreuzstellung resp. nur 1,3 und 3 Proc.

Sind die Magnetismen der gekreuzten Stäbe merklich ungleich, so weicht selbstverständlich die Richtung der magnetischen Axe des Systemes von der Mittellinie ab ab. Man beurtheilt leicht, wann dieser Umstand zu berücksichtigen ist. Bezeichnet M' das arithmetische Mittel der Momente M_1 und M_2 , $\pm A$ ihre Abweichung von diesem Mittel, so ist das resultirende Moment:

$$M = 2 M' \cos \frac{a}{2} \left\{ 1 + \frac{A^2}{M'^2} \operatorname{tg}^2 \frac{a}{2} \right\}^{\frac{1}{2}},$$

worin a den Winkel zwischen den gleichnamigen Schenkeln, also $2\alpha_1$, oder $2(90^\circ - \alpha_2)$ bedeutet. Die magnetische Axe bildet mit ab einen Winkel δ , welcher durch:

$$\operatorname{tg} \delta = \frac{A}{M'} \cdot \operatorname{tg} \frac{a}{2}$$

1) Der Einfluss der vierten Glieder drückt sich beziehungsweise

$$\text{für } K_1 \text{ durch } \frac{3}{16} \cdot \frac{l^4}{r^4} \cos^4 \alpha_1 \left\{ 1 - 5 \operatorname{tg}^2 \alpha_1 + \frac{1}{5} \operatorname{tg}^4 \alpha_1 \right\} = - \frac{9}{80} \cdot \frac{l^4}{r^4}$$

$$\text{für } K_2 \text{ durch } \frac{3}{16} \cdot \frac{l^4}{r^4} \cos^4 \alpha_2 \left\{ 1 - \frac{3}{2} \operatorname{tg}^2 \alpha_2 + \frac{1}{8} \operatorname{tg}^4 \alpha_2 \right\} = - \frac{9}{80} \cdot \frac{l^4}{r^4}$$

aus. Hier bedeutet l einen durch die Formel $l^4 = \Sigma \lambda^4 r / \Sigma \lambda r$ bestimmten Mittelwerth. Der durch Vernachlässigung des vierten Gliedes begangene Fehler ist abgesehen vom Vorzeichen kleiner als derjenige, welcher beim einfachen Stabe in den Hauptlagen begangen wird. Es folgt auch, dass durch Systeme, bei denen die Tangenten der halben Kreuzungswinkel $\sqrt{\frac{4}{3}} \pm \frac{2}{3} \sqrt{\frac{1}{3}}$, resp. $\sqrt{6} \pm 2 \sqrt{7}$ betragen, das vierte Glied für sich besitzig werden könnte.

ausgedrückt ist. Beträgt der Unterschied der Stäbe 1 Proc., also $\Delta/M = 1/200$, so sind die resultirenden Momente der beiden Combinationen K_1 und K_2 nur um verschwindende Grössen von $2 M' \cos \alpha / 2$ verschieden. Die Winkelabweichung δ beträgt $14' 2''$, resp. $8' 36''$. Derartige Abweichungen der magnetischen Axe werden auch durch den von Seiten der Erde inducirten Magnetismus bewirkt; sie würden bei Schwingungsbeobachtungen von Einfluss sein.

Schwingt ein Kreuzmagnet mit horizontaler Kreuzungsebene unter dem Einfluss des Erdmagnetismus, wobei die Mittellinie ab um die Meridianrichtung oscillirt, so erfährt das System bezüglich dieser Mittellinie eine vom Ausschlagswinkel abhängige Längs- und Quermagnetisirung. Wenn man voraussetzt, dass der von der Substanz und der Gestalt abhängige Factor, welcher die Längsmagnetisirung des einzelnen Stabes im homogenen Felde bestimmt und k heissen möge, für beide Stäbe der gleiche sei, wenn man ausserdem von der Quermagnetisirung des einzelnen Stabes absieht, so lässt sich folgern, dass das magnetische Moment des Kreuzmagnetes in die bekannte Formel für die Schwingungsdauer bei kleinen Amplituden mit dem Werthe:

$$2 M' \cos \frac{\alpha}{2} \left\{ 1 + \frac{H k \cos \alpha}{M' \cos \frac{\alpha}{2}} \right\}$$

eingeht, wobei wie oben M' das Mittel aus den als nahe gleich vorausgesetzten permanenten Momenten beider Stäbe, α den Winkel zwischen gleichnamigen Schenkeln bedeutet. Man sieht, dass zwei rechtwinklig gekreuzte, gleichbeschaffene Magnetstäbe vom Einfluss des inducirten Magnetismus auf die Schwingungsdauer befreit sein würden¹⁾, was sich auch ohne Rechnung einsehen lässt. Eine derartige Compensation für Schwingungsbeobachtungen scheint mir einfacher zu sein, als die von Joule angegebene. Mit roher Annäherung kann auch schon der oben beschriebene erste Kreuzmagnet als für Schwingungen compensirt gelten, da

1) Die Schlussfolgerung bezieht sich selbstverständlich nur auf Schwingungen in einem schwachen magnetischen Felde.

bei ihm $\cos a = \cos 2\alpha_1$ klein ist. Die Vernachlässigung des inducirten Magnetismus würde bei den von mir benutzten Lamellen einen Fehler in der Bestimmung der Horizontalcomponente H zur Folge haben, welcher auf etwa $\frac{1}{2500}$ ihres Werthes zu schätzen wäre.

Schwingt derselbe Kreuzmagnet mit verticaler Kreuzungsebene, so ist der Einfluss des inducirten Magnetismus selbstverständlich grösser und leicht in Rechnung zu ziehen. Ist das System K_1 mit der Mittellinie ab nach West-Ost orientirt, und zwar einmal mit horizontaler, darauf mit verticaler Kreuzungsebene, so wird dasselbe im ersten Falle durch die horizontale, im zweiten durch die verticale Componente des Erdmagnetismus quermagnetisirt, was ebenfalls mit einer Richtungsänderung der magnetischen Axe verbunden ist. Dieser Umstand hat jedoch keinen merklichen Einfluss auf die Ablenkungsbeobachtung. Es konnte keine Spur eines Unterschiedes wahrgenommen werden, als der Kreuzmagnet in genau gleichem Abstände, abwechselnd horizontal und vertical gestellt, auf das Magnetometer wirkte, wie auch nach den obigen Erörterungen vorherzusehen war. Ferner konnte weder beim ersten, noch beim zweiten Kreuzmagnete ein Unterschied bemerkt werden, wenn eines der Systeme um die Mittellinie ab als Axe so gedreht wurde, dass in Fig. 1 oder 2 der Stab $n_1 s_1$ in die Lage von $n_2 s_2$ kam und umgekehrt. Bei dieser Lagenvertauschung wirkt der zu Anfang erwähnte Fehler wegen der Ungleichheit der Momente das eine mal im Sinne des Erdmagnetismus, das andere Mal gegen denselben. Das Experiment ist ein sehr einfaches Hilfsmittel, um zu prüfen, ob die Stabmomente für die in Rede stehenden Beobachtungen hinreichend ausgeglichen sind.

In wieweit die besprochenen Eigenschaften der Kreuzmagnete in der einen oder anderen Weise bei praktischen Untersuchungen verwendbar sind, lasse ich dahingestellt. Mögen diese Eigenschaften immerhin vielleicht mehr theoretisches Interesse haben, so hielt ich ihre Erwähnung doch nicht für unnütz. Die auf das zweite Glied bezügliche Eigenschaft kann man als eine Bestätigung des Coulomb'schen Gesetzes ansehen. Uebrigens ist es nicht schwierig, Magnete

herzustellen, deren Momente bis auf 1 Proc. übereinstimmen. Die permanenten Momente der Stäbe, mit welchen W. Weber den von der Lage zur Erde abhängigen Theil des Magnetismus untersuchte, verhielten sich wie 190:191. Schwieriger scheint es mir zu sein, diese Uebereinstimmung auf die Dauer zu erhalten. Dass unter gewissen Voraussetzungen ein Kreuzmagnet durch zwei gleiche Stäbe in gleichen Abständen diesseits und jenseits des Magnetometers vertreten werden kann, braucht wohl kaum erwähnt zu werden.

VII. *Spectroskop mit phosphorescirendem Ocular;
Beobachtungen über Phosphorescenz;
von E. Lommel.*

(Hierzu Taf. VII Fig. 17—19.)

Um die Einwirkung der verschiedenen Strahlengattungen des Spectrums und insbesondere der ultrarothten Strahlen auf phosphorescirende Körper bequem und selbst an kleinen Mengen Substanz beobachten zu können, habe ich folgende Einrichtung getroffen. Das Ocularrohr eines gewöhnlichen Bunsen-Steinheil'schen Spectroskopes ist an beiden Seiten in der Ebene, in welcher sich sonst das Fadenkreuz befindet, aufgeschlitzt. Durch die Schlitzte wird ein rechteckiges Mikroskopdeckgläschen wie ein Schieber eingeschoben. Die untere Hälfte des Deckgläschens wird ganz dünn mit Balmain'scher Leuchtfarbe bestrichen. Andere Substanzen, welche sich nicht wie eine Anstrichfarbe behandeln lassen, werden feingepulvert möglichst gleichmässig in dünner Schicht auf ein solches Deckgläschen gesiebt, dann wird ein zweites Deckgläschen von gleicher Länge aber nur halber Höhe auf die untere Hälfte des ersteren gelegt, sodass die dünne Pulverschicht zwischen den beiden Deckgläsern festgehalten wird; diese werden an den Rändern miteinander verkittet, und von der oberen unbedeckt gebliebenen Hälfte des so entstandenen Schiebers wird das überflüssige Pulver weg- gewischt. Selbstverständlich kann auch die Balmain'sche Leuchtfarbe in dieser Weise in Pulverform angewendet werden.

Die Spaltfläche des Spectroskopes wird mit einem Stanniolblatt bedeckt, in welches eine rechteckige Oeffnung von etwa 4 mm Höhe eingeschnitten ist, die so gestellt wird, dass die untere Hälfte des Spaltes ganz verschlossen, und nur von seiner Mitte an nach oben eine Strecke von 4 mm frei ist. Diesem freien Theile des Spaltes entsprechend, wird in der unteren Hälfte des Gesichtsfeldes ein oben von dem horizontalen Durchmesser des letzteren begrenztes Spectrum entworfen. Obgleich dasselbe den phosphorescirenden Schieber auf seiner von dem Auge abgewendeten Vorderseite trifft, so wirkt es doch durch die ganze dünne Schicht der phosphorescirenden Substanz hindurch, und man sieht, nachdem die einfallenden Strahlen abgehalten sind, die bewirkte Erscheinung auf der dem Auge zugewendeten Rückseite des Schiebers ebenso gut, als wenn man die Vorderseite betrachten würde. Gleichzeitig wird die Scala, wenn man dieselbe beleuchtet, längs dem horizontalen Durchmesser des Gesichtsfeldes durch die obere unbedeckt gebliebene Hälfte des Deckgläschens gesehen und erlaubt, die Einzelheiten der Erscheinung messend zu verfolgen.

Bekanntlich wird das Phosphorescenzlicht, nachdem es durch die brechbareren Strahlen erregt worden ist, durch die weniger brechbaren und namentlich durch die ultrarothten Strahlen zunächst zu hellerem Aufleuchten angefacht und sodann ausgelöscht. Es entsteht daher auf dem schwach phosphorescirenden Grunde des Auffangschirmes zuerst ein helles (positives) und später ein dunkles (negatives) Bild jener Theile des Spectrums, welche diese anfachende und zugleich auslöschende Wirkung ausüben.

Wir wollen uns mit diesem dunkeln Spectralbilde zunächst beschäftigen.

Wird der mit Balmain'scher Leuchtfarbe bestrichene (oder bestreute) Schieber, nachdem er zuvor mit Tageslicht beleuchtet und dadurch ziemlich stark phosphorescirend gemacht ist, in das Spectroskop eingeschoben und der offene Theil des Spaltes mit Sonnenlicht, welches man, um eine stärkere Wirkung zu erzielen, noch mittelst einer Linse concentriren kann, einige Minuten lang beleuchtet, so sieht

man, nachdem das einfallende Licht abgeschlossen worden, zunächst den von den violetten Strahlen getroffenen Theil des Schiebers heller leuchten als den schwächer phosphorescirenden Grund; von dem grössten Theile des übrigen Spectrums aber entwickelt sich ein dunkles Bild auf hellem Grunde. Dieses dunkle Spectralbild ist ausgezeichnet durch zwei dunkle Streifen im ultrarothem Gebiet (s. Fig. 17, welche die mittlere Zone des Gesichtsfeldes mit dem Bilde des Spectrums darstellt); der erste weniger brechbare Streifen, welcher, wenn die Scala mit dem Theilstrich 100¹⁾ auf die *D*-Linie eingestellt ist, von 51 bis 57 reicht, erscheint tiefschwarz, der zweite, von 63 bis 72 sich erstreckend, ist weniger dunkel. Vor dem ersten Streifen nach der Seite geringerer Brechbarkeit hin ist die Verdunkelung nur noch sehr schwach und erstreckt sich nicht weit; die übrigen Theile des dunkeln Spectralbildes heben sich aber kräftig ab von dem helleren Grunde, selbst der hellere Zwischenraum zwischen den beiden dunkeln Streifen; hinter dem zweiten Streifen ist es wieder etwas heller, jedoch nicht so hell wie in jenem Zwischenraum; dann nimmt die Dunkelheit zu, erreicht eine ziemlich tiefe Schwärze in der von den gelben und grünen Strahlen getroffenen Region und verliert sich etwa bei 155 (*F* $\frac{1}{2}$ *G*) allmählich in einen neutral gebliebenen Zwischenraum, welcher das heller leuchtende von den violetten Strahlen erregte Gebiet von dem ausgelöschten Theile des Spectrums scheidet. Dieser hellere Theil reicht etwa von 170 (*G* $\frac{1}{2}$ *F*) bis 220, erstreckt sich also nur wenig über das violette Ende des Spectrums hinaus. Lücken, den Fraunhofer'schen Linien entsprechend, sind nicht wahrzunehmen. Die ganze Erscheinung dauert, einmal entwickelt, stundenlang an und kann daher mit aller Musse beobachtet werden.

Die beiden dunkeln Bänder verrathen keinesweges, wie man vielleicht zunächst vermuthen könnte, eine Eigenthümlichkeit der Sonnenstrahlung, wie etwa eine Erhöhung der Wärmestrahlung an diesen Stellen des Ultraroth. Sie sind

1) Den Fraunhofer'schen Linien entsprechen alsdann folgende Zahlen: *A* 67, *B* 78, *C* 84, *D* 100, *E* 121, *F* 140, *G* 178, *H* 212.

vielmehr der phosphorescirenden Substanz selbst eigenthümlich, welche an diesen Stellen eine erhöhte Empfänglichkeit oder Absorptionsfähigkeit für die auslöschenden Strahlen besitzt; sie sind nichts anderes als für die Substanz charakteristische Absorptionsstreifen.

Denn einerseits zeigen sich die dunkeln Streifen in ganz gleicher Weise auch bei Anwendung von electricischem Kohlenlicht, gleichviel, ob das Prisma aus Flintglas, Schwefelkohlenstoff oder Steinsalz besteht. Und andererseits erscheinen sie nicht bei anderen phosphorescirenden Körpern. Bei einem gelbgrün phosphorescirenden Schwefelstrontium z. B. reichte das negative Bild des Spectrums von 30 bis 150, und erschien am dunkelsten zwischen 50 und 80, ohne dunkle Streifen zu zeigen.

Der erste Streifen stärkster auslöschender Wirkung sowie der auf ihn folgende Zwischenraum geringster Wirkung sind bereits von E. Becquerel¹⁾ beobachtet worden. Auch Abney²⁾ hat dieselben an Calciumsulfid wahrgenommen, und in jüngster Zeit hat H. Becquerel³⁾ auch erkannt, dass diese Erscheinung ungleicher Auslöschung von einer Substanz zur anderen veränderlich ist.

Das beschriebene dunkle Bild des Spectrums auf der Balmain'schen Leuchtfarbe beginnt erst mehrere Secunden nach Absperrung des einfallenden Lichtes sich zu entwickeln. Unmittelbar nach der Absperrung tritt das Bild, wie bereits erwähnt wurde, hell auf dunklem Grunde hervor, und zwar besonders deutlich, wenn das Blättchen vorher nur schwach erregt war und sonach für die helle Erscheinung einen genügend dunkeln Hintergrund darbietet. Die beiden Streifen erscheinen jetzt hell, und zwar der erste heller als der zweite, genau an derselben Stelle wie die entsprechenden dunkeln. Das Phosphorescenzlicht, mit welchem der weniger brechbare Theil des Spectrums jetzt leuchtet, zeigt einen mehr ins

1) E. Becquerel, *La lumière, ses causes et ses effets*. 1. p. 144. 1867.

2) W. de W. Abney, *Phil. Mag.* (5) 13. p. 212. — *Beibl.* 6. p. 383. 1882.

3) H. Becquerel, *Compt. rend.* 96. p. 1853. 1883. — *Beibl.* 7. p. 702. 1883.

Grünliche ziehenden Farbenton im Vergleich mit dem schön blauen Licht, welches durch die violetten Strahlen erregt wird. Auch klingt jenes grünlichblaue Licht sehr rasch ab, um dem dunkeln Bilde, das nach und nach immer deutlicher aus dem helleren Grunde hervortritt, Platz zu machen, während dieses blaue Licht lange Zeit fortleuchtet.

Man sieht diese hellen Streifen im Ultraroth schon während der Bestrahlung, namentlich wenn man das einfallende Licht durch rothes Glas gehen lässt, wodurch das leuchtende Spectrum auf sein rothes Ende beschränkt und zugleich entsprechend gedämpft wird. Auf diese Weise sieht man im Spectroskop gleichzeitig mit dem rothen Ende des Spectrums das Ultraroth, sichtbar gemacht durch grünlich blaues Phosphorescenzlicht. Noch besser als die Balmain'sche Leuchtfarbe eignet sich zu dieser Beobachtung das weiter unten zu erwähnende grünlichblaue Schwefelcalcium.

Die bisher besprochenen Erscheinungen lassen sich leicht auch in grösseren Dimensionen und für viele gleichzeitig sichtbar objectiv darstellen. Auf einem mit Balmain'scher Leuchtfarbe angestrichenen und vorher durch diffuses Licht phosphorescirend gemachten Schirm entwirft man mittelst Spalt, Linse und Prisma (Flint- oder Schwefelkohlenstoffprisma) ein scharfes Sonnenspectrum und lässt dasselbe einige Minuten lang einwirken. Bald nach Aufhören der Belichtung erscheint das dunkle Spectralbild mit seinen zwei dunklen Streifen. Nun verschiebt man den Schirm um die Breite des Spectrums vertical nach aufwärts und lässt, nachdem man den Spalt mit rothem Glas bedeckt hat, das rothe Ende des Spectrums unmittelbar unter dem dunklen Spectralbild auf den Schirm fallen. Sofort treten, unterhalb der dunkeln Streifen und als Verlängerung derselben, die hellen Streifen mit grünlichblauer Farbe hervor (Fig. 18). Der erste hellere und weithin sichtbare steht frei in dem nur schwach leuchtenden ultrarothenen Gebiete, der zweite schwächere legt sich in seiner zweiten Hälfte mit grünlichblauem Schimmer noch über den Anfang des Roth. Er ist von der dunkeln Linie *A* durchzogen, welche sich als hellerer

Streifen¹⁾ in das entsprechende dunkle Band des oberen Spectralbildes fortsetzt, wodurch dieses Band in zwei Partien getheilt erscheint (Fig. 18). Obgleich, wie bereits erwähnt, das Licht dieser hellen Streifen nach Aufhören der Bestrahlung sehr rasch verblasst, so ist die Erscheinung während der Bestrahlung dennoch eine dauernde, weil die anregende Ursache unausgesetzt fortwirkt. Man kann den Versuch eine Viertelstunde lang fortsetzen, ehe eine merkliche Abnahme der Helligkeit eintritt.

Hiermit ist eine Methode gewonnen, um einen Theil der ultrarothten Strahlen neben dem gleichzeitig gesehenen leuchtenden Spectrum durch Phosphorescenz ebenso schön sichtbar darzustellen, wie das ultraviolette Gebiet durch Fluorescenz. Ich benutze daher dieses Experiment als Vorlesungsversuch zum Nachweis des Vorhandenseins der ultrarothten Strahlen. Der Versuch gelingt mit electrischem Licht ebensogut wie mit Sonnenlicht.

Unterbricht man die Wirkung des einfallenden rothen Lichtes, so verschwinden die hellen Streifen rasch, und die entsprechenden dunkeln treten an ihre Stelle. Lässt man alsdann das Spectrum abermals einwirken, so treten die Streifen sofort wieder hell aus dunklerem Grunde hervor. Man kann dieses abwechselnde Hell- und Dunkelwerden der Streifen fünf- bis sechsmal hinter einander wiederholen, ohne dass die Intensität der Erscheinung merklich nachlässt. Bei längerer Einwirkung jedoch wird die Lichtentwicklung an diesen Stellen allmählich schwächer und verschwindet endlich ganz, um definitive Dunkelheit zurückzulassen.

Um die Wellenlängen für die Grenzen der beiden charakteristischen Streifen zu ermitteln, wurden mittelst eines Gitters die Gitterspectra auf dem phosphorescirenden Schirme objectiv entworfen, wobei das einfallende Licht durch rothes Glas ging, was nothwendig ist, da der ultraroththe Theil des ersten Gitterspectrums sich in das zweite Gitterspectrum

1) Im Spectroskop war dieses hellere Bild der Linie A innerhalb des zweiten dunklen Bandes nicht wahrnehmbar.

hinein
und
Bilde
ebenf
deutl
zusam
Schir
Glas
den
wurd

Die i
lich
Well
Rech
0,942
und
pisch
unter
calci
Diese
Verla
auffa
calci
auf
ein
Baln
sehen
Auch
roth
hellen
helle
von
grüne

hineinerstreckt. Nach einer Einwirkung von einigen Minuten und Absperrung des einfallenden Lichtes sind die dunkeln Bilder der Spectra erster Ordnung zu beiden Seiten des ebenfalls dunkel sich abzeichnenden mittleren Spaltbildes deutlich zu erkennen, sodass die Abstände der beiderseits zusammengehörigen Grenzen der dunkeln Streifen auf dem Schirme gemessen werden können. Zuletzt wurde das rothe Glas weggenommen und die Entfernung der *D*-Linien in den ersten Spectren rechts und links ebenso gemessen. Es wurden folgende Zahlen erhalten:

Erster Streifen	{ äussere Grenze: 116 mm;
	{ innere Grenze: 106 „ ;
Zweiter Streifen	{ äussere Grenze: 99 „ ;
	{ <i>D</i> -Linie: 72,5 „ .

Die innere Grenze des zweiten Streifens erschien nicht deutlich genug, um eine Messung zuzulassen. Nimmt man die Wellenlänge der *D*-Linie zu 0,589 Mikron an, so ergibt die Rechnung, dass der erste Streifen zwischen den Wellenlängen 0,942 und 0,861, der zweite zwischen den Wellenlängen 0,804 und 0,715 enthalten, wo die letztere Zahl aus den spectroscopischen Beobachtungen durch Interpolation abgeleitet ist.

Mittelst des phosphorescirenden Oculars wurde ferner untersucht ein grünlichblau phosphorescirendes Schwefelcalcium (bezogen von Hrn. Dr. Schuchardt in Görlitz). Dieses Präparat zeigte, hinsichtlich der Dauer und des Verlaufes des Anfachungs- und Verlöschungsprocesses, ein auffallend anderes Verhalten wie das Balmain'sche Schwefelcalcium. Unmittelbar nach der Einwirkung des Spectrums auf die vorher nur schwach belichtete Substanz sieht man ein helles Bild des Spectrums, welches dem auch bei der Balmain'schen Leuchtfarbe beobachteten in seinem Aussehen gleicht, jedoch heller ist und viel länger andauert. Auch hier erstreckt sich das helle Spectralbild vom Ultrath bis ins Gebiet des Blaugrün und beginnt mit demselben hellen Streifen zwischen 51 und 57. Auch der zweite weniger helle Streifen (63 bis 72) lässt sich erkennen, erscheint jedoch von dem folgenden über das Gebiet der rothen, gelben und grünen Strahlen sich erstreckenden Lichtschimmer nur durch

ein sehr wenig markirtes Minimum geschieden (vgl. Fig. 17). Noch deutlicher als bei der Balmain'schen Substanz lässt sich bemerken, dass dieser Lichtschimmer im Vergleich zu dem durch die violetten Strahlen direct erregten Phosphorescenzlicht mehr ins Grünliche spielt. Erst nach 10 bis 20 Secunden beginnt Verdunkelung sich zu zeigen, und zwar zunächst zu beiden Seiten des hellen Streifens, der nun, zwischen zwei hellen Streifen stehend, noch länger fortleuchtet; auch der Lichtschimmer des übrigen Spectrums verklängt allmählich, und zuletzt nach mehr als einer Minute verschwindet auch der helle Streifen. Jetzt erscheint das Spectralbild dunkel auf dem schwach phosphorescirenden helleren Grunde, von 35 an bis etwa 130, und sehr dunkel von 45 bis 90. Dunklere Streifen sind in diesem Stadium nicht zu erkennen, sondern nur eine gleichmässige, nach beiden Enden hin allmählich abgestufte Dunkelheit. Erst nach längerem Warten gewahrt man an der Stelle, welche vorher der helle Streifen eingenommen hatte, doch eine noch tiefere Schwärzung.

Belichtet man nun, nachdem das Spectralbild dunkel geworden, von neuem, so erscheint sofort wieder das helle Bild. Dieser Wechsel zwischen hellen und dunklen Bildern kann fünf- bis sechsmal wiederholt werden.

Ueberhaupt hat diese Substanz sogar dann, wenn sie jede sichtbare Spur von Phosphorescenz verloren hat und dem im Dunkeln ausgeruhten Auge völlig schwarz erscheint, noch immer die Fähigkeit, durch die weniger brechbaren Strahlen des Spectrums wieder zum Leuchten angefacht zu werden. Es erscheint alsdann im Spectroskop das helle Spectralbild auf völlig schwarzem Grunde (Fig. 19). Auch der Balmain'sche Phosphor besitzt diese Fähigkeit, jedoch in weit geringerem Grade. Auf einem mit dem grünlichblauen Schwefelcalcium präparirten Blättchen, welches viermal 24 Stunden im Dunkeln gelegen hatte, entwickelte sich das helle Spectralbild sehr schön, während das Balmain'sche Schwefelcalcium nach zweitägigem Verweilen im Dunkeln nur noch schwach und vorübergehend, nach drei Tagen aber gar nicht mehr reagierte.

dunk
ultra
sond
zeugt
Erwä
aller
einen
rothe
falls
ringe
durch
ange

calci
sende
eigne
tiven
sich
in gl
samm

men
unmi
bild
Dau
blick
Stell
char
schen
keit
helle
(über

calci
grün
länge
nicht

Das Hervortreten des hellen Spectralbildes auf der völlig dunklen Substanz bringt den Eindruck hervor, als ob die ultrarothten Strahlen nicht blos durch Erwärmung stimulirend, sondern selbständig erregend wirken könnten. Man überzeugt sich aber, dass die erloschene Substanz auch durch Erwärmen wieder zum Leuchten gebracht wird, wobei mir allerdings schien, dass das durch Erwärmung entlockte Licht einen mehr blauen Farbenton zeige als das durch die ultrarothten Strahlen hervorgerufene grünlichblaue Licht. Jedemfalls geht aus diesen Versuchen hervor, dass ein sehr geringes Residuum von Phosphorescenz genügend ist, um durch die ultrarothten Strahlen wieder zum hellen Aufleuchten angefacht zu werden.

Da das Licht, welches dieses grünlichblaue Schwefelcalcium unter der Einwirkung der ultrarothten Strahlen aussendet, heller ist als beim Balmain'schen Phosphor, so eignet sich jenes Präparat noch besser als dieses zur objectiven Sichtbarmachung der ultrarothten Strahlen. Man kann sich hierzu einen Schirm herstellen, indem man das Pulver in gleichmässig dünner Schicht zwischen zwei am Rande zusammengekittete Spiegelglasplatten bringt.

Ein aus derselben bereits genannten Bezugsquelle stammendes hellblau phosphorescirendes Schwefelcalcium zeigte unmittelbar nach der Belichtung das nämliche helle Spectralbild wie die vorigen Substanzen, nur mit noch kürzerer Dauer als der Balmain'sche Phosphor. Nach einem Augenblicke schon war das helle Bild verschwunden, und an seiner Stelle trat das dunkle Bild hervor, welches dieselben beiden charakteristischen dunkeln Streifen wie bei der Balmain'schen Substanz, nur mit noch grösserer Schärfe und Nettigkeit aufwies. Der von den violetten Strahlen erregte dauernd helle Theil des Spectralbildes reicht von 165 ($G\frac{1}{2}F$) bis 220 (über H hinaus).

Ein viertes hell himmelblau phosphorescirendes Schwefelcalcium näherte sich in seinem Verhalten wieder mehr der grünlichblauen Substanz. Die helle Erscheinung dauerte länger wie beim Balmain'schen Phosphor, jedoch bei weitem nicht so lang wie beim grünlichblauen Schwefelcalcium. Dann

entwickelt sich ein einförmig dunkles Bild, welches von 30 bis 160 ($F\frac{1}{2}G$) sich erstreckt, zwischen 40 und 140 (F) ganz schwarz erscheint und selbst nach längerem Abwarten keine Spur eines dunkeln Streifens erkennen lässt. Das Bereich der erregenden Strahlen geht auch hier von 165 ($G\frac{1}{2}F$) bis 220 (über H hinaus).

Die vier untersuchten Sorten von Schwefelcalcium unterscheiden sich demnach, was ihr Verhalten zu den weniger brechbaren und insbesondere zu den ultrarothten Strahlen des Spectrums anlangt, nicht qualitativ, sondern nur quantitativ durch die Dauer und den Verlauf der Anfachung und der Auslöschung ihrer Phosphorescenz. Alle vier zeigen die nämlichen beiden Maxima der Anfachung, ein starkes im Ultraroth (51 bis 57) und ein schwächeres am Anfange des Roth (63 bis 72). Aber bei dem hellblauen Schwefelcalcium dauert die Erhellung nach dem Aufhören der Bestrahlung nur äusserst kurze Zeit, bei der Balmain'schen Leuchtfarbe ein wenig länger, bei der himmelblauen Substanz noch etwas länger; bei der grünlichblauen dagegen ist sie von sehr langer Dauer und sehr grosser Intensität. Bei der ersten Substanz entwickelt sich das dunkle Spectralbild sehr rasch und mit scharfer Ausprägung der beiden den Maximis der Anfachung entsprechenden dunklen Streifen, bei der zweiten etwas weniger rasch und scharf; bei der dritten und vierten Substanz entsteht langsam ein continuirliches schwarzes Spectrum.

Es erübrigte noch, die Zusammensetzung des Phosphorescenzlichtes, durch welche die Unterschiede im Farbenton der verschiedenen Substanzen bedingt sind, zu untersuchen. Die Wahrnehmung, dass phosphorescirende Körper unmittelbar nach der Belichtung häufig einen anderen Farbenton zeigen als einige Zeit nachher (das oben als „himmelblau“ bezeichnete Schwefelcalcium z. B. erscheint einen Augenblick nach der Belichtung entschieden grünlichblau und wird dann erst himmelblau), liess es mir wünschenswerth erscheinen, das Spectrum des Phosphorescenzlichtes nicht nur nach der Bestrahlung, sondern schon während der Bestrahlung zu beobachten. Dies geschah auf folgende Weise.

Das erregende (Sonnen- oder electriche) Licht ging

durch zwei blaue und zwei violette Gläser und eine Lösung von schwefelsaurem Kupferoxydammoniak und wurde durch eine Linse auf der zu untersuchenden Substanz concentrirt. Der Trog mit der Kupferlösung war hinter der Linse aufgestellt, um das von dieser ausstrahlende Fluorescenzlicht aufzuhalten. Das phosphorescirende Pulver befand sich in einem kleinen aus einem Glimmerblättchen gebogenen cylindrischen Becher, auf dessen Wand die Linse einen Lichtfleck erzeugte. Der leere Glimmerbecher, von dem durch jene Medien durchgelassenen violetten Lichte auf diese Weise beleuchtet, zeigte weder Fluorescenz noch Phosphorescenz.

Das Spectrum dieses violetten Lichtes beginnt schwach bei 160 ($F\frac{1}{2}G$), wird stärker bei 170 ($F\frac{1}{2}G$), sehr stark aber erst bei 180 hinter G ; es enthält also hauptsächlich diejenigen Strahlen, welche Phosphorescenz zu erregen fähig sind.

Da das Spectrum des Phosphorescenzlichtes höchstens bis 180 reicht, so wird in einem Spectroskop, dessen Spalt auf den Lichtfleck gerichtet ist, der weitaus grössere Theil dieses Spectrums abseits von demjenigen des erregenden Lichtes, welches theils durch Diffusion an dem Pulver, theils durch Reflexion an dem Glimmerblättchen in den Spalt gelangt, gesehen und kann somit während der Bestrahlung beobachtet werden. Nur das brechbarere Ende des Phosphorescenzspectrums kann theilweise über den lichtschwachen Anfang des Spectrums des erregenden Lichtes hinübergreifen; es erscheint aber auch hier mit demselben nicht vermischt, sondern ist deutlich für sich erkennbar; denn es legt sich wie ein zarter Nebel über die Fraunhofer'schen Linien und die vom Glimmerblättchen herrührenden Interferenzstreifen, durch welche das erregende Licht gekennzeichnet ist.

Diese Beobachtungsmethode ergab vor allem die folgenden allgemeinen Resultate:

Das Phosphorescenzlicht ist während der Bestrahlung beträchtlich lichtstärker als nach der Bestrahlung.

Das Phosphorescenzlicht ist während der Bestrahlung anders zusammengesetzt als nach der Bestrahlung.

Im besonderen ergab sich, dass bei der Balmain'schen Leuchtfarbe das Spectrum des Phosphorescenzlichtes während der Beleuchtung von 88—180 (etwa von *C* bis *G*) reicht und von 100 bis 170 (*D* bis $F\frac{1}{2}$ *G*) sehr hell ist. Ein erstes Maximum der Lichtstärke befindet sich im Grün bei 125 (*b*), ein zweites im Blau bei 160 ($F\frac{1}{2}$ *G*), und zwischen beiden bei 135 ($E\frac{1}{2}$ *F*) ein sehr schwaches kaum wahrnehmbares Minimum. Nach Abhaltung des erregenden Lichtes sinkt der erste weniger brechbare Theil des Spectrums (von 88 bis 135), welcher während der Belichtung ein wenig lichtstärker erscheint als der zweite, sofort zu sehr geringer Lichtstärke herab und verschwindet rasch, nachdem er nur noch kurze Zeit zwischen 100 und 130 als schwacher Schimmer zu sehen war. Der zweite brechbarere Theil dagegen, ebenfalls viel lichtschwächer als während der Bestrahlung, bleibt zwischen 140 und 170 mit seinem Maximum bei 160 noch lange Zeit mit langsam abnehmender Lichtstärke sichtbar. Das Phosphorescenzlicht der Balmain'schen Leuchtfarbe ist demnach während und nach der Bestrahlung verschieden zusammengesetzt: während der Bestrahlung enthält es neben Blau sehr viel grünes Licht, nach Aufhören der Bestrahlung keines mehr.

Aehnlich wie der Balmain'sche Phosphor verhält sich das hellblaue Schwefelcalcium, nur dass der erste Theil des Phosphorescenzspectrums schon während der Beleuchtung weniger lichtstark erscheint und nach Absperrung des erregenden Lichtes von noch kürzerer Dauer ist.

Bei der grünlichblauen Substanz reicht das Spectrum des Phosphorescenzlichtes während der Bestrahlung von 85 bis 180 (*C* bis *G*) mit nur einem Maximum im Grün bei 125 (*b*) und bleibt nach Abschluss des einfallenden Lichtes sichtbar von 110 bis 160 ($D\frac{1}{2}$ *E* bis $F\frac{1}{2}$ *G*) mit demselben Maximum bei 125.

Das Phosphorescenzspectrum des himmelblauen Schwefelcalciums erstreckt sich während der Bestrahlung ebenfalls von 85 bis 180 (*C* bis *D*). Es ist durch zwei Minima, ein sehr stark ausgeprägtes bei 114 ($D\frac{1}{2}$ *E*) und ein sehr schwaches zwischen 140 und 150 (hinter *F*) in drei Theile getheilt.

Das Maximum (I) des ersten Theiles, welcher als ein von dem übrigen Spectrum scharf abgesetzter Streifen erscheint, der von 90 bis 110 ($C\frac{1}{2}D$ bis $D\frac{1}{2}E$) sehr hell ist, liegt bei 101 (etwas hinter D); der zweite von 120 bis 138 (zwischen E und F) sehr helle Theil hat sein Maximum (II) bei 127 (b); das Maximum (III) des dritten Theiles, welcher von 150 bis 170 ($F\frac{1}{2}G$ bis $F\frac{3}{4}G$) sehr hell erscheint, liegt zwischen 150 und 160. Die Reihenfolge der Maxima hinsichtlich ihrer Helligkeit ist (I), (II), (III). Nach Abschluss des erregenden Lichtes sinkt der erste rothgelbe Streifen, welcher während der Bestrahlung am stärksten leuchtete, sofort zu sehr geringer Lichtstärke herab und verschwindet bald, während das übrige Spectrum von 120 bis 170 (E bis $F\frac{1}{2}G$) noch lange fortleuchtet. Die Helligkeitsfolge der Maxima ist jetzt (II), (III), (I), wobei (II) und (III) an Lichtstärke fast gleich erscheinen, während (I) viel schwächer und nur anfangs sichtbar ist. Die oben erwähnte Wahrnehmung der Farbenänderung des Phosphoreszenzlichtes dieser Substanz wird durch das bemerkenswerthe Verhalten ihres Phosphoreszenzspectrums bestätigt und erklärt.

Vergleichen wir diese Resultate, so fällt auf, dass das Maximum im Grün, welches bei allen vier Substanzen ungefähr an der nämlichen Stelle auftritt, bei den beiden ersten Substanzen (dem Balmain'schen und dem hellblauen Schwefelcalcium) nach Aufhören der Bestrahlung rasch verschwindet, bei den beiden letzten (dem grünlichblauen und dem himmelblauen Schwefelcalcium) aber andauert. Andererseits haben wir oben gefunden, dass das von den ultrarothten Strahlen angefachte Phosphoreszenzlicht bei jenen beiden Substanzen von sehr kurzer, bei diesen beiden dagegen von längerer und bei dem grünlichblauen Schwefelcalcium sogar von sehr langer Dauer ist. Ein Zusammenhang zwischen diesen beiden Reihen von Thatsachen ist unverkennbar. Es scheint, dass die ultrarothten Strahlen die langsameren Schwingungen verhältnissmässig stärker anfachen als die schnelleren, was sich ja auch schon in dem mehr grünlichen Farbenton der von ihnen wieder aufgefrischten Phosphoreszenz gegenüber der mehr bläulichen Nuance der ursprünglich erregten

ausspricht. Ob dieses an langsameren Schwingungen verhältnissmässig reichere wiedergewekte Phosphorescenzlicht von kürzerer oder längerer Dauer ist, würde davon abhängen, ob die betreffende Substanz langsamere Schwingungen nur vorübergehend oder aber dauernd auszuführen im Stande ist. Weitere Ergebnisse der vorstehend beschriebenen Beobachtungsmethoden mögen späterer Mittheilung vorbehalten bleiben.

Erlangen, im October 1883.

VIII. Ueber das specifische Gewicht des flüssigen Sauerstoffs; von Sigmund von Wroblewski.

(Im Aussage mitgetheilt der Paris. Acad. d. Wiss., den 16. Juli 1883.)

(Hierzu Taf. VIII Fig. 1.)

§ 1. Die im Jahre 1877 ausgeführten Versuche von Raoul Pictet gaben die erste Veranlassung zur Berechnung des specifischen Gewichtes des flüssigen Sauerstoffes. In einem an Pictet gerichteten Brief hatte Dumas¹⁾ die Vermuthung ausgesprochen, dass die Dichtigkeit des festen Sauerstoffes gleich eins und diejenige des flüssigen nicht viel verschieden davon sein könne. Betrachtet man nämlich Sauerstoff und Schwefel als isomorphe Körper, so müssen die Quotienten aus den Atomgewichten in die specifischen Gewichte (oder — wie sie Dumas nennt — „volumes atomiques“) bei beiden Körpern gleich sein. Da bei Schwefel dieser Quotient gleich $32/2 = 16$ ist, so müsse die Dichtigkeit des Sauerstoffes gleich $\frac{1}{16} = 1$ sein.

Darauf glaubte Pictet die Zahlen 0,9883 und 0,9787, die nur wenig von eins verschieden sind, aus seinen Versuchen ableiten zu können. Doch machte Offret²⁾ bald darauf aufmerksam, dass diese Rechnung nicht richtig sein

1) R. Pictet, Ann. de chim. et de phys. (5) 13. p. 197—98. 1878.

2) Offret, Ann. de chim. et de phys. (5) 19. p. 271—283. 1880.

kön
lich

zu

flüs

säu

der

die

Ten

geg

geft

desl

den

ab,

Daz

Ma

so

gän

lung

der

meh

Sich

Flü

flüs

feu

feu

min

31°

verl

nach

nied

fach

Con

her

könne, sondern dass sich die Zahl 0,84 als der wahrscheinlichste Werth ergebe.

Leider aber ist auch dieser Zahl kein grosses Vertrauen zu schenken. In dem Apparate von Pictet konnte der flüssige Sauerstoff nur in der durch die verdunstende Kohlensäure abgekühlten kupfernen Röhre sich sammeln. In der in Verbindung mit ihr stehenden eisernen Retorte, die zur Entwicklung des Gases diente und immer auf einer Temperatur von etwa 485°C . gehalten wurde, konnte dagegen keine Verflüssigung eintreten. Die von Offret ausgeführte Berechnung der Dichtigkeit der Flüssigkeit hängt deshalb wesentlich von der Berechnung der zu subtrahirenden, im gasförmigen Zustande gebliebenen Sauerstoffmenge ab, und diese letztere kann nicht exact berechnet werden. Dazu fehlen: erstens die Kenntniss der Gesetze, welche das Mariotte-Gay-Lussac'sche Gesetz für den Sauerstoff in so grossen Temperaturgrenzen wie $+485$ und -130°C . ergänzen, zweitens die Kenntniss der Temperaturvertheilung und folglich der Dichtigkeitsvertheilung des Gases an der Uebergangsstelle der Röhre, wo der Temperaturwechsel mehr als 600°C . beträgt. Ausserdem kann man nicht mit Sicherheit wissen, bis zu welcher Stelle die Röhre mit der Flüssigkeit gefüllt gewesen ist.

Ein anderer Weg zur Bestimmung der Dichtigkeit des flüssigen Sauerstoffes ist neulich von Cailltet und Hautefeuille¹⁾ eingeschlagen worden. Cailltet und Hautefeuille mischten ein Volumen Sauerstoff mit sieben Volumina Kohlensäure, erwärmten das Gemisch auf mehr als 31°C ., um die Ausscheidung der flüssigen Kohlensäure zu verhindern, und brachten es unter sehr hohen Druck. Als nachher die Temperatur in überaus gleichmässiger Weise erniedrigt wurde, verflüssigte sich das Gemisch wie ein einfaches Gas. Da die bei dieser Verflüssigung eintretende Contraction — wie dies aus Versuchen mit anderen Gasen hervorging — nur eine sehr geringe gewesen sein konnte,

1) Cailltet und Hautefeuille, *Compt. rend.* **92**. p. 1086—1090. 1881.

so war man im Stande aus der Dichtigkeit der erhaltenen Flüssigkeit und der bekannten Dichtigkeit der Kohlensäure diejenige des Sauerstoffes annähernd zu berechnen. Die Resultate der Versuche sind in folgender Tabelle zusammengestellt:

	bei 0° C.			bei - 23° C.		
	200	275	300	200	275	300
Druck in Atmosphären . . .						
Dichtigkeit des flüssigen Sauerstoffes im Gemisch	0,58	0,65	0,70	0,84	0,88	0,89

Aus einem unter dem Drucke von 300 Atmosphären ausgeführten Versuche mit einem Gemisch von Sauerstoff und Stickstoffoxydul ergab sich als Dichtigkeit bei 0° C. 0,65 und bei - 23° C. 0,94.

§ 2. Zur Bestimmung des specifischen Gewichtes des flüssigen Sauerstoffes diente mein bereits in der Abhandlung „über die Verflüssigung des Sauerstoffes u. s. w.“ beschriebener Apparat.¹⁾ Der Deutlichkeit wegen wird hier in der Fig. 1 die aus der a. a. O. publicirten Abbildung des Apparates entnommene Capillare *q* im vergrößerten Maasstabe wiedergegeben.

Auf diese Capillare ist die Millimetertheilung eingezätzt, und sie wurde darauf calibrirt. Ihr Volumen wurde genau ermittelt, ebenso das des Rohres *i*. Während die Füllung mit dem Gase ausgeführt wurde, befand sich das Rohr in einem Wasserbade. Der am unteren Ende des Rohres angesetzte Glashahn²⁾ gestattete es, die Füllung genau unter dem atmosphärischen Drucke auszuführen. Aus dem Barometerstande und der Temperatur des Wasserbades konnte deshalb die in das Rohr eingelassene Gasmenge exact berechnet werden. Die Länge des nach abwärts gebogenen Theiles der Capillare wurde so gewählt, dass, wenn der Sauerstoff verflüssigt wurde, und man mit dem Quecksilber bis zur Biegungsstelle *A* der Capillare kam, der Meniskus des verflüssigten Gases ein paar Centimeter unter dem Kautschukpfropfen *r* stand.

Es ist unmöglich, mit dem Quecksilber so nahe an die

1) v. Wroblewski und Olszewski, Wied. Ann. 20. p. 246. 1883.

2) In der Figur nicht angegeben.

Oberfläche des flüssigen Sauerstoffes zu kommen, dass die Menge des nicht verflüssigten Gases ausser Acht gelassen werden kann. Und da andererseits diese Gasmenge sich ebenso wenig wie bei den Versuchen von Pictet berechnen lässt, so kann die Dichtigkeit des Sauerstoffes aus der zum Versuche genommenen Gasmenge und aus dem Volumen der erhaltenen Flüssigkeit nicht exact berechnet werden. Die Vernachlässigung des nicht verflüssigten Gases würde die Dichtigkeit grösser erscheinen lassen, als sie in Wirklichkeit ist. Man kann sich deshalb dieser Berechnung bedienen, nur um zu sehen, was für Werthe durch die Dichtigkeit des flüssigen Sauerstoffes nicht erreicht werden können. Die auf diese Weise ausgeführten Berechnungen der Versuche, von denen gleich unten die Rede sein wird, zeigten, dass diese Dichtigkeit, gemessen unter dem Verflüssigungsdrucke bei der Temperatur von etwa -130° C., kleiner als Eins sein muss, und dass sie sogar nicht den Werth von 0,94 erreicht.

Zur Ermittlung des exacten Werthes habe ich folgende Methode erdacht.

Es sei Q_1 die zum Versuche genommene Sauerstoffmenge. Wird sie bei -170° C. verflüssigt und ist das Quecksilber in der Capillare bis zur Stelle *A* gekommen, so hat man:

$$(1) \quad Q_1 = v_1 d_1 + q_1,$$

wo v_1 und d_1 Volumen und Dichtigkeit des flüssigen Sauerstoffes und q_1 die nicht verflüssigte Sauerstoffmenge bedeuten. Die Dimensionen der Röhre sind so gewählt worden, dass q_1 im Vergleiche zu $v_1 d_1$ sehr klein ist.

Füllt man jetzt das Rohr mit Kohlensäure oder mit Stickstoffoxydul und verflüssigt man dieses Gas bei 0° (wobei man mit dem Quecksilber wieder bis zur Stelle *A* kommt), so hat man für das genommene Gas:

$$(2) \quad Q_2 = v_2 d_2 + q_2,$$

wo ganz analog Q_2 die zum Versuche genommene Gasmenge, v_2 und d_2 Volumen und Dichtigkeit der erhaltenen Flüssigkeit und q_2 die nicht verflüssigte Gasmenge bedeuten.

Wird (1) durch (2) dividirt und alles nach d_1 aufgelöst, so erhält man für die Dichtigkeit des Sauerstoffes:

$$(3) \quad d_1 = d_2 \frac{v_2 Q_1}{v_1 Q_2} + \frac{q_2 Q_1 - q_1 Q_2}{v_1 Q_2}.$$

Da die Verflüssigungsdrucke des Sauerstoffes bei -130 und die der Kohlensäure oder des Stickstoffoxyduls bei 0° nicht viel voneinander verschieden sind, so ist es nicht schwer, zu erkennen, dass das Glied $(q_2 Q_1 - q_1 Q_2) / v_1 Q_2$ nur sehr wenig von der Null verschieden ist und vernachlässigt werden kann.

Die Methode gestattet deshalb, mit Hülfe der Gleichung:

$$(3_a) \quad d_1 = d_2 \frac{v_2 Q_1}{v_1 Q_2}$$

die Dichtigkeit des Sauerstoffes mit grosser Annäherung zu bestimmen, wenn die Gasmengen und die Dimensionen der Capillare passend gewählt worden sind. Es ist nur exacte Kenntniss der Dichtigkeit des zu Hülfe genommenen Gases erforderlich.

Für Kohlensäure und Stickstoffoxydul können die im Laboratorium von Bunsen mit grosser Sorgfalt durch Andréeff¹⁾ ermittelten Zahlen benutzt werden. Andréeff fand die Dichtigkeit der Kohlensäure bei 0° und unter dem Verflüssigungsdrucke gleich 0,9471 und diejenige des Stickstoffoxyduls gleich 0,9370, wobei die Dichtigkeit des Wassers bei 4° C. gleich Eins gesetzt wurde.

Zur Prüfung der Methode habe ich die Dichtigkeit des bereits im flüssigen Zustande aus England bezogenen Stickstoffoxyduls durch Vergleich mit der Dichtigkeit der flüssigen Kohlensäure bestimmt. Ich fand sie gleich 0,9434, woraus zu ersehen ist, in wie weit die Methode zuverlässige Werthe liefert.

§ 3. Zu den Beobachtungen wurden zwei Röhren benutzt. Das ganze Volumen V der ersten Röhre, gemessen bei $22,75^\circ$ C. betrug 202,55 ccm, das Volumen R eines Centimeters der Capillare 0,051793 ccm. Bei der zweiten Röhre war V bei $23,44^\circ$ C. gleich 198,27 ccm und R 0,05282 ccm.

Die Berechnung der Versuche geschah mit Hülfe der folgenden zwei Gleichungen:

¹⁾ Andréeff, Lieb. Ann. 110. p. 1—16. 1859, auch Ann. de chim. et de phys. (3) 56. p. 317—333. 1859.

$$(4) \quad d = \frac{V(1 + \beta\theta')S \cdot 0,001293 \cdot P}{vR(1 + \beta\theta'')(1 + \alpha\theta')76},$$

wo V und R die bereits angegebene Bedeutung haben und
 v die abgelesene Länge der Flüssigkeitssäule in cm
 β den cubischen Ausdehnungscoefficienten des Glases
 $= 0,0002255$,

α den Ausdehnungscoefficienten des Gases $= 0,00366$
 (aus Bunsen's Tabellen in „Gasometrische Methoden“),

θ' und P Temperatur und Druck — der letztere in Centimetern Quecksilber —, bei welchen die Röhre mit dem Gase gefüllt worden ist,

θ'' die Temperatur, bei welcher die Verflüssigung des Gases stattfindet (für den Sauerstoff — 130°C.),

S das specifische auf Luft als Einheit bezogene Gewicht des Gases,

d die gesuchte Dichtigkeit

bedeuten. Diese Formel erhält man, indem man die in der Gl. (1) oder (2) angegebenen Grössen auf bekannte Weise ausdrückt, q gleich 0 setzt und die Gleichung nach d auflöst. Sie gestattet also, den Werth zu berechnen, welcher durch die Dichtigkeit des Sauerstoffes nicht erreicht wird.

Die zweite Formel ist:

$$(5) \quad d_1 = d_2 \frac{v_2(1 + \beta\theta'_1)(1 + \alpha\theta'_2)S_1P_1}{v_1(1 + \beta\theta'_2)(1 + \beta\theta''_1)(1 + \alpha\theta'_1)S_2P_2},$$

wo die mit dem Index Eins versehenen Buchstaben sich auf den Sauerstoff, diejenigen mit dem Index Zwei auf die Kohlensäure beziehen und dieselbe Bedeutung wie in der Gl. (4) haben. Diese Formel ist nichts weiter als die Gl. (3*) und liefert die gesuchte Dichtigkeit des Sauerstoffes.

Bei der Bestimmung der Länge der Flüssigkeitssäule wurde jedesmal die Meniskushöhe ermittelt und $\frac{1}{3}$ dieser Höhe zu der am tiefsten Orte abgelesenen Länge zugezählt.

Bei den Versuchen mit der Kohlensäure wurde der nach abwärts gebogene Schenkel der Capillare bis zur Biegungsstelle A in einem Gemisch von Eis und Wasser gehalten, durch welches beständig ein Luftstrom ging. Es wurde genau darauf geachtet, dass keine Kohlensäure zwischen dem Quecksilber und dem horizontalen Theile der Capillare zurückblieb.

Versuche mit der ersten Röhre.

Kohlensäure.

Erste Füllung (I) Zweite Füllung (II)

 $\Theta' = 13,78^\circ \text{ C.}$ $17,31^\circ \text{ C.}$ $P = 74,18 \text{ cm}$ $74,64 \text{ cm}$ $\nu = 7,263 \text{ cm}$ $7,16 \text{ cm}$

Sauerstoff.

 $\Theta' = 19,31^\circ \text{ C.}$ $P = 74,34 \text{ cm.}$

Erster Versuch.

 ν erste Ablesung 5,413 cm zweite Ablesung 5,406 cm d nach der Gl. (4) aus der ersten Abl. 0,9471

" " zweiten " 0,9484

 d nach der Gl. (5) aus der ersten Abl. und I 0,9065

" " zweiten " " I 0,9077

" " ersten " " II 0,8989

" " zweiten " " II 0,9000

Zweiter Versuch.

 ν erste Ablesung 5,493 cm zweite Ablesung 5,45 cm d nach der Gl. (4) aus der ersten Abl. 0,9334

" " zweiten " 0,9407

 d nach der Gl. (5) aus der ersten Abl. und I 0,8933

" " zweiten " " I 0,9004

" " ersten " " II 0,8858

" " zweiten " " II 0,893

Versuche mit der zweiten Röhre.

Kohlensäure Sauerstoff

 $\Theta' = 22,02^\circ \text{ C.}$ $22,55^\circ \text{ C.}$ $P = 74,46 \text{ cm}$ $74,49 \text{ cm}$ $\nu = 6,577 \text{ cm}$ $5,00 \text{ cm}$ d nach der Gl. (4) 0,9756 nach der Gl. (5) 0,902.

Die Capillare ist etwas verkürzt worden.

Kohlensäure.

Erste Füllung (III) Zweite Füllung (IV)

 $\Theta' = 20,44^\circ \text{ C.}$ $19,44^\circ \text{ C.}$ $P = 72,99 \text{ cm}$ $74,59 \text{ cm}$ ν erste Abl. 6,46 cm 6,68 cm ν zweite " 6,48 cm

Sauerstoff.

 $\Theta' = 19,12^\circ \text{ C.}$ $P = 73,22 \text{ cm}$ $\nu = 5 \text{ cm}$ d nach der Gl. (4) 0,970 d nach der Gl. (5) aus der ersten Abl. von III 0,8944

" " zweiten " " III 0,897

 d nach der Gl. (5) aus IV 0,8983.

Stellt man alle Werthe zusammen, so hat man für die Dichtigkeit des flüssigen Sauerstoffes aus den Versuchen:

mit der ersten Röhre	mit der zweiten Röhre	
	vor	nach
	der Verkürzung	
0,9065	0,9024	0,8944
0,9077	—	0,897
0,8989	—	0,8987
0,9000	—	—
0,8933	—	—
0,9004	—	—
0,8858	—	—
0,898	—	—
im Mittel 0,8983	0,9024	0,8967
Gesamtmittel 0,899		

Es bleibt noch nachzusehen, in wie weit dieser Werth durch die Vernachlässigung des zweiten Gliedes auf der rechten Seite der Gl. (3) beeinflusst wird. Zu diesem Zwecke habe ich dieses Glied für den mit der zweiten Röhre noch vor der Verkürzung der Capillare ausgeführten Versuch berechnet.

Die zum Versuche genommene Menge Kohlensäure war 179,8 ccm bei 0° und 76 cm Quecksilberdruck oder 0,35547 g, diejenige des Sauerstoffes 179,54 ccm oder 0,25667 g. d_1 war 0,9024.

Das Volumen von 6,577 cm der Capillare reducirt auf die Temperatur des Versuches war gleich 0,3472 ccm, folglich war 0,32879 g das Gewicht der flüssigen, und 0,02668 g das der gasförmigen Kohlensäure.

Da das Volumen des flüssigen Sauerstoffes 0,26308 ccm betrug, so enthielt die Capillare — wenn man für diese Correction den soeben angeführten Werth von d benutzt — 0,2374 g Flüssigkeit und 0,01927 g Gas.

Daraus ergibt sich:

$$\frac{q_2 Q_1 - q_1 Q_2}{r_1 Q_2} = \frac{0,02668 \times 0,25667 - 0,01927 \times 0,35547}{0,26308 \times 0,35547} = -0,000019.$$

Der wahrscheinlichste Werth des specifischen Gewichtes des flüssigen Sauerstoffes, gemessen bei der Temperatur von etwa — 130° C. und unter dem Verflüssigungsdrucke ist mithin 0,899.

Zum Schluss erlaube ich mir noch zwei Bemerkungen.

Der für die Dichtigkeit des flüssigen Sauerstoffes erhaltene Werth schliesst durchaus nicht die Richtigkeit der Ansichten von Dumas aus. Der berühmte Chemiker bemerkt mit Recht in einem Zusatz¹⁾ zu meiner in den Comptes Rendus publicirten Note, dass die Gase im flüssigen Zustande sehr grosse Ausdehnungscoëfficienten haben, und dass dem zu Folge, wenn es möglich wäre, den Sauerstoff noch weiter abzukühlen, seine Dichtigkeit immer mehr gegen Eins convergiren würde. Uebrigens — meint Hr. Dumas — entspricht der gefundene Werth einem Molecularvolumen des Sauerstoffes, welcher sich von demjenigen des Schwefels nicht weiter entfernt, als die meisten Molecularvolumina der einfachen Körper von einer und derselben Gruppe voneinander abweichen.

Die zweite Bemerkung bezieht sich auf Versuche Pictet's.

Gleich nach der Publication der ersten Note vom 16. April d. J.²⁾ erhielt ich mehrere Anfragen, ob nicht ein Druckfehler in den dort publicirten Verflüssigungsdrucken vorliege; so verschieden sind diese Zahlen von denjenigen, welche Pictet aus seinen Versuchen abgeleitet hat. Den Versuchen Pictet's zu Folge wäre die Dampfspannung des flüssigen Sauerstoffes bei -130°C. gleich 273 Atmosphären und bei -140°C. gleich 252 Atmosphären.³⁾

Um diese Frage zu beantworten, muss zuerst gefragt werden, ob Pictet wirklich bei seinen Versuchen die von ihm angegebenen Temperaturen gehabt hat. Eine directe Antwort darauf ist — wie dies bereits an einem anderen Orte⁴⁾ bemerkt worden — unmöglich. Ich habe aber versucht, mir eine Vorstellung davon auf indirectem Wege zu verschaffen. Man kann nämlich, wenn man sich der Beobachtungen am Aethylen, die ich noch nicht publicirt habe bedient, die Pictet'schen Temperaturen mit Hülfe des

1) Dumas, Compt. rend. **97.** p. 168. 1883.

2) v. Wroblewski und Olzewski, Compt. rend. **96.** p. 1140. 1883.

3) Pictet l. c. p. 210.

4) v. Wroblewski und Olzewski, Wied. Ann. **20.** p. 255. 1883.

Satz
ber
glei
dari
führ
in d
zwis

pera
stim
ratur
betr
Anfa
470
Thei

gest
Rich
stren
trole
Sauer
nach
hitzt
Sauer
den
perat
Lus
467,9
470

Pict
seiner
Sauer
zu gr
könn

1)
2)

Satzes von den correspondirenden Temperaturen¹⁾ annähernd berechnen. Andererseits kann man in die Temperaturgleichung Pictet's einige wahrscheinlichere Werthe für die darin vorkommenden Constanten einführen. Beide Wege führen zu dem Resultate, dass Pictet bei seinen Versuchen in dem abgekühlten Theil des Apparates eine Temperatur zwischen -120 und -130° C. gehabt hat.

Wenn man jetzt berücksichtigt, dass die kritische Temperatur des Sauerstoffes — so weit ich²⁾ sie bis jetzt bestimmen konnte — etwa -113° C. und der dieser Temperatur entsprechende kritische Druck nur etwa 50 Atmosphären betragen, so unterliegt es keinem Zweifel, dass jedesmal zu Anfang der Pictet'schen Versuche, als der Druck noch 470 Atmosphären betrug, der Sauerstoff in dem abgekühlten Theil des Apparates im flüssigen Zustande sich befand.

Die Kenntniss der Dichtigkeit des flüssigen Sauerstoffes gestattet jetzt, die Berechnung Offret's in umgekehrter Richtung auszuführen. Diese Berechnung ist zwar nicht streng richtig, sie gestattet aber doch eine annähernde Controle. Im Apparate von Pictet befanden sich 274,12 g Sauerstoff. Das Volumen der abgekühlten Röhre betrug nach der Annahme Offret's 45,5 ccm, dasjenige der erhitzten Retorte 967,5 ccm. Füllt man die Röhre mit dem Sauerstoff von der Dichtigkeit 0,899, so bleiben noch für den Inhalt der Retorte 233,2 g Sauerstoff, die bei der Temperatur von 485° C. — die Gültigkeit des Mariotte-Gay-Lussac'schen Gesetzes vorausgesetzt — den Druck von 467,9 Atmosphären ausüben können. Pictet beobachtete 470 Atmosphären.

Bis so weit also wären alle aus den Versuchen von Pictet gezogenen Consequenzen richtig. Hätte Pictet zu seinen fünf Versuchen nicht immer eine und dieselbe Menge Sauerstoff genommen, die für seinen Apparat offenbar viel zu gross war, so hätte er auch niedrigere Drucke beobachten können. Leider ist bei den Pictet'schen Versuchen von

1) Groshans. Pogg. Ann. 78. p. 112. 1849.

2) v. Wroblewski. Compt. rend. 97. p. 309—310. 1883.

dem Augenblicke an, wo der Hahn des Apparates zum ersten mal geöffnet wird, jede weitere Berechnung unmöglich und ich muss deshalb die von ihm im Bezug auf die Dampfspannung des flüssigen Sauerstoffes gezogene Consequenz, welche im grellsten Widerspruche mit den direct beobachteten Thatsachen steht, als unrichtig bezeichnen.

Physik. Inst. d. Univ. Krakau.

IX. Ueber die innere Ausdehnungsarbeit von Flüssigkeitsgemischen im Vergleich zu derjenigen ihrer Bestandtheile; von Joseph Drecker.

(Hierzu Taf. VIII Fig. 2-7.)

Dass abweichend von dem Verhalten der Metalllegirungen die specifische Wärme eines Flüssigkeitsgemisches nicht allgemein gleich ist der aus den Bestandtheilen berechneten mittleren specifischen Wärme, ist durch die Arbeiten von Bussy und Buignet¹⁾, Dupré und Page²⁾ und Schüller³⁾ nachgewiesen worden. Am ausgedehntesten sind die Versuche, welche Schüller angestellt hat; er untersuchte Gemische der drei letzten Flüssigkeiten. Bei allen Gemischen, welche Alkohol enthielten, zeigte sich die beobachtete specifische Wärme grösser als die aus den Bestandtheilen berechnete, während die Differenzen zwischen beobachteter und berechneter specifischer Wärme bei den Mischungen Chloroform-Schwefelkohlenstoff, Chloroform-Benzin und Schwefelkohlenstoff-Benzin so klein waren, dass sie vollständig innerhalb der Grenzen der unvermeidlichen Beobachtungsfehler lagen.

Hält man an dem Clausius'schen Satze von der Constanz der wahren Wärmecapacität eines Körpers fest, so muss man schliessen, dass bei Alkoholgemischen die bei der Tem-

1) Bussy et Buignet, Compt. rend. 64. p. 330. 1867.

2) Dupré et Page, Phil. Trans. 1869. p. 501.

3) Schüller, Pogg. Ann. Ergbd. 5. p. 116 u. 192. 1871.

peratu
bei de
wird
dersel
sich ä
zur V
ermitt
des C
innere
lag nu
folgen
und b
ihren
Ausde
Vergle
auch
Arbeit
war e
cienten
Unter
Dr. W
I
von S
1.
2
3
4
D
schied
D
tungen
folgen
zeichn
Bestu

peraturerhöhung geleistete innere Arbeit eine grössere ist, als bei den Bestandtheilen der Mischung. Diese innere Arbeit wird theilweise zur Volumveränderung geleistet, ein Theil derselben wird aber auch geleistet, ohne dass das Volumen sich ändert. Der erste Theil der inneren Arbeit, also der zur Volumänderung verwandte, lässt sich durch Beobachtung ermitteln, es ist dazu die Kenntniss des Ausdehnungs- und des Compressionscoefficienten nöthig. Der zweite Theil der inneren Arbeit entzieht sich bisher der Beobachtung. Es lag nun die Frage nahe, und dies war der Ausgangspunkt der folgenden Untersuchungen, ob die Differenz der beobachteten und berechneten specifischen Wärme bei Flüssigkeitsgemischen ihren Grund habe in der etwaigen Verschiedenheit der bei der Ausdehnung geleisteten inneren Arbeit bei den Gemischen im Vergleich zu der bei den getrennten Bestandtheilen, oder ob auch bei constantem Volumen in beiden Fällen die innere Arbeit noch verschieden sei. Zur Beantwortung dieser Frage war es nothwendig, die Ausdehnungs- und Compressionscoefficienten der Gemische zu bestimmen. Die Resultate dieser Untersuchungen, welche im Laboratorium des Hrn. Prof. Dr. Wüllner angestellt wurden, sind im Folgenden enthalten.

Ich wählte solche Mischungen, deren specifische Wärme von Schüller bestimmt war, nämlich:

1. Wasser-Alkohol.
2. Schwefelkohlenstoff-Alkohol.
3. Chloroform-Alkohol.
4. Chloroform-Schwefelkohlenstoff.

I. Dichte und Ausdehnung.

Die Ausdehnungscoefficienten wurden aus den bei verschiedenen Temperaturen beobachteten Dichten berechnet.

Die folgenden Tabellen geben die Resultate der Beobachtungen, und zwar in der ersten Columne den Procentgehalt, in den folgenden die Dichten bei den in der ersten Horizontalzeile verzeichneten Temperaturen. Gleichzeitig wurden die aus den Bestandtheilen nach der Formel:

$$1 : \delta' = \frac{p_1 : \delta' + p_2 : \delta_2}{p_1 + p_2},$$

in welcher δ_1 und δ_2 die Dichten, p_1 und p_2 die Gewichtstheile der zur Mischung verwandten Flüssigkeiten bezeichnen, berechnete mittlere Dichte δ' und endlich das Verhältniss δ/δ' , welches als Maass der Contraction dienen kann, angeben.

Tabelle I.

Dichte und Contraction der Wasser-Alkoholgemische.

Gewichtsth. Alkohol in 100 Misch.	$T = 21,67^\circ$			$T = 30,68^\circ$			$T = 40,90^\circ$		
	Dichte			Dichte			Dichte		
	δ beob.	δ' ber.	δ/δ'	δ beob.	δ' ber.	δ/δ'	δ beob.	δ' ber.	δ/δ'
0	0,99790	—	—	0,99556	—	—	0,99201	—	—
8,253	0,98420	0,97704	1,00738	0,98152	0,97403	1,00769	0,97765	0,96975	1,00813
16,666	0,97311	0,95966	1,01720	0,96948	0,95301	1,01728	0,96452	0,94807	1,01735
25,668	0,96046	0,93577	1,02639	0,95537	0,93150	1,02564	0,94899	0,92592	1,02524
34,523	0,94595	0,91610	1,03258	0,93971	0,91127	1,03121	0,93221	0,90509	1,02996
45,041	0,92509	0,89377	1,03504	0,91810	0,88835	1,03349	0,90990	0,88159	1,03211
54,473	0,90456	0,87467	1,03417	0,89727	0,86875	1,03283	0,88862	0,86151	1,03147
65,508	0,87947	0,85333	1,03063	0,87191	0,84716	1,02921	0,86300	0,83915	1,02842
76,339	0,85411	0,83336	1,02490	0,84637	0,82649	1,02405	0,83721	0,81830	1,02311
86,631	0,82900	0,81523	1,01689	0,82117	0,80799	1,01631	0,81201	0,79942	1,01575
100	0,79284	—	—	0,78515	—	—	0,77616	—	—

Tabelle II.

Dichte und Contraction der Schwefelkohlenstoff-Alkoholgemische.

Gewichtsth. Alkohol in 100 Misch.	$T = 17,86^\circ$			$T = 28,21^\circ$			$T = 35,96^\circ$		
	Dichte			Dichte			Dichte		
	δ beob.	δ' ber.	δ/δ'	δ beob.	δ' ber.	δ/δ'	δ beob.	δ' ber.	δ/δ'
0	1,26569	—	—	1,25031	—	—	1,23863	—	—
10,025	1,18970	1,19501	0,99556	1,17472	1,18068	0,99495	1,16317	1,16980	0,99434
20,141	1,12384	1,13126	0,99344	1,10964	1,11786	0,99265	1,09874	1,10769	0,99192
29,663	1,06870	1,07718	0,99213	1,05538	1,06455	0,99139	1,04509	1,05496	0,99005
40,604	1,01213	1,02108	0,99124	0,99957	1,00925	0,99041	0,98987	1,00026	0,98961
49,807	0,96980	0,97823	0,99087	0,95744	0,96699	0,99013	0,94834	0,95845	0,98945
60,073	0,92630	0,93448	0,99125	0,91515	0,92384	0,99059	0,90659	0,91575	0,99000
71,091	0,88582	0,89168	0,99287	0,87484	0,88161	0,99232	0,86676	0,87396	0,99176
79,976	0,85519	0,85992	0,99450	0,84523	0,85028	0,99406	0,83758	0,84295	0,99363
88,421	0,82896	0,83177	0,99662	0,81956	0,82249	0,99644	0,81240	0,81544	0,99603
100	0,79603	—	—	0,78722	—	—	0,78052	—	—

Tabelle III.

Dichte und Contraction der Chloroform-Alkoholgemische.

Gewichtsth. Alkohol in 100 Misch.	$T = 19,46^{\circ}$			$T = 25,42^{\circ}$			$T = 30,96^{\circ}$		
	Dichte			Dichte			Dichte		
	δ beob.	δ' ber.	$\frac{\delta}{\delta'}$	δ beob.	δ' ber.	$\frac{\delta}{\delta'}$	δ beob.	δ' ber.	$\frac{\delta}{\delta'}$
0	1,48746	—	—	1,47680	—	—	1,46624	—	—
10,349	1,36859	1,36437	0,9994	1,35340	1,35478	0,9990	1,34367	1,34535	0,9987
19,939	1,26709	1,26720	0,9999	1,25828	1,25843	0,9999	1,24931	1,24987	0,9996
30,037	1,17976	1,17880	1,0008	1,17164	1,17075	1,0007	1,16346	1,16295	1,0004
40,074	1,10482	1,10236	1,0022	1,09694	1,09496	1,0018	1,08944	1,08777	1,0015
49,971	1,03838	1,03612	1,0022	1,03131	1,02921	1,0020	1,02442	1,02258	1,0018
59,958	0,97891	0,97688	1,0021	0,97250	0,97043	1,0021	0,96619	0,96427	1,0020
70,000	0,92551	0,92377	1,0019	0,91941	0,91773	1,0018	0,91354	0,91198	1,0017
79,968	0,87767	0,87647	1,0014	0,87195	0,87079	1,0013	0,86652	0,86539	1,0013
90,030	0,83396	0,83340	1,0007	0,82861	0,82803	1,0007	0,82351	0,82296	1,0006
100	0,79470	—	—	0,78962	—	—	0,78483	—	—

Tabelle IV.

Dichte und Contraction der Chloroform-Schwefelkohlenstoffgemische.

Gewichtsth. Schwefelk. in 100 Misch.	$T = 18,58^{\circ}$			$T = 27,75^{\circ}$			$T = 35,86^{\circ}$		
	Dichte			Dichte			Dichte		
	δ beob.	δ' ber.	$\frac{\delta}{\delta'}$	δ beob.	δ' ber.	$\frac{\delta}{\delta'}$	δ beob.	δ' ber.	$\frac{\delta}{\delta'}$
0	1,48978	—	—	1,47236	—	—	1,45695	—	—
9,680	1,46024	1,46452	0,99716	1,44342	1,44754	0,99716	1,42832	1,43254	0,99705
17,702	1,43763	1,44423	0,99543	1,42098	1,42766	0,99532	1,40613	1,41293	0,99519
27,688	1,41138	1,41974	0,99411	1,39516	1,40353	0,99404	1,38071	1,38925	0,99385
39,834	1,38168	1,39102	0,99328	1,36591	1,37530	0,99317	1,35182	1,36147	0,99291
46,379	1,36674	1,37606	0,99323	1,35128	1,36059	0,99316	1,33745	1,34699	0,99292
56,043	1,34593	1,35451	0,99366	1,33079	1,33940	0,99358	1,31730	1,32618	0,99334
66,400	1,32443	1,33216	0,99420	1,30980	1,31741	0,99423	1,29663	1,30448	0,99398
82,626	1,29396	1,29858	0,99644	1,27977	1,28438	0,99641	1,26706	1,27196	0,99615
100	1,26446	—	—	1,25080	—	—	1,23888	—	—

Zur bequemeren Uebersicht habe ich in den mit 1. bezeichneten Curven den Fig. 2 bis 5 das Verhältniss δ/δ' graphisch dargestellt. Als Abscissen wählte ich die Zahlen, welche den Procentgehalt der Mischungen angeben, und als Ordinaten die Werthe δ/δ' . Der Abstand zweier Horizontalen ist dabei gleich 0,005 angenommen. Für die Wasser-Alkohol- und Schwefelkohlenstoff-Alkoholgemische sind die Werthe δ/δ' für drei verschiedene Temperaturen dargestellt und

mit 1_a , 1_b , 1_c bezeichnet so zwar, dass 1_a für die niedrigste, 1_b für die mittlere und 1_c für die höchste Temperatur gilt. Für Chloroform-Alkohol und Chloroform-Schwefelkohlenstoff ist die Curve nur für die niedrigste Temperatur gezeichnet, da die Differenzen der Werthe δ/δ' bei diesen Mischungen zu klein sind. Als besonders auffallend glaube ich das Verhalten der Wasser-Alkoholgemische, welche weniger als 18% Alkohol enthalten, hervorheben zu müssen. Während nämlich bei allen übrigen untersuchten Gemischen das Verhältniss δ/δ' mit steigender Temperatur abnimmt, wird es bei diesen mit steigender Temperatur grösser.

Ausdehnungscoefficienten der Flüssigkeitsgemische.

Zur Bestimmung der Ausdehnungscoefficienten wurden ausser den oben mitgetheilten Dichten noch diejenigen bei 38,15° für die Schwefelkohlenstoff-Alkoholgemische und diejenigen bei 18,08° und 36,92° für die Chloroform-Alkoholgemische beobachtet. Aus einer Combination von je drei Werthen für die Dichte wurden alsdann die Constanten v_0 , a , b der Formel $v_t = v_0(1 + at + bt^2)$, in welcher t die Temperatur, v_t das Volumen bei t° , v_0 dasjenige bei 0° bedeutet, berechnet. In den folgenden Tabellen V bis VIII finden sich nur die Mittelwerthe aus den Beobachtungen; ausserdem in der 5. Columne der Ausdehnungscoefficient bei 25° $\alpha_{25} = a + 50b$. In den beiden letzten Columnen einer jeden der folgenden vier Tabellen sind die Werthe v'_0 und α'_{25} verzeichnet, welche unter der Annahme, dass die Flüssigkeiten sich in der Mischung so ausdehnen, wie sie es getrennt thun würden, aus dem Procentgehalt berechnet sind. Unter dieser Annahme ist:

$$\alpha'_{25} = \frac{p_1 v_{01} \alpha_1 + p_2 v_{02} \alpha_2}{p_1 v_{01} + p_2 v_{02}}$$

und

$$v'_0 = \frac{p_1 v_{01} + p_2 v_{02}}{p_1 + p_2}$$

In diesen Gleichungen bedeuten p_1 und p_2 die Gewichtstheile der beiden Flüssigkeiten in der Mischung, v_{01} und v_{02} die Grösse v_0 für die beiden Flüssigkeiten und α_1 und α_2 ihre Ausdehnungscoefficienten bei 25°.

Tabelle V.

Ausdehnungscoefficienten der Wasser-Alkoholgemische.

Gewichtsth. Alkohol in 100 Misch.	α	b	r_0	α_{25}	v'_0	α'_{25}
0	—	—	1	0,000 254 9	—	—
8,253	0,000 070 90	0,000 004 457	1,01235	0,000 293 7	1,01925	0,000 340 3
16,666	0,000 178 03	4 687	1,02152	0,000 407 4	1,03888	0,000 424 2
25,668	0,000 410 53	3 673	1,03031	0,000 594 2	1,05988	0,000 510 5
34,523	0,000 594 93	2 915	1,04236	0,000 740 7	1,08054	0,000 592 2
45,041	0,000 739 13	2 245	1,06274	0,000 851 4	1,10507	0,000 685 2
54,473	0,000 755 06	3 094	1,08611	0,000 909 8	1,12707	0,000 765 1
65,503	0,000 815 85	3 128	1,11565	0,000 972 3	1,15281	0,000 854 7
76,339	0,000 853 86	3 464	1,14767	0,001 027 1	1,17808	0,000 939 0
86,631	0,000 924 88	2 965	1,18087	0,001 073 1	1,20209	0,001 015 7
100	0,001 002 44	2 170	1,23328	0,001 110 9	—	—

Tabelle VI.

Ausdehnungscoefficienten der Schwefelkohlenstoff-Alkoholgemische.

Gewichtsth. Alkohol in 100 Misch.	α	b	r_0	α_{25}	v'_0	α'_{25}
0	0,001 133 0	0,000 001 777	0,77402	0,001 222 0	—	—
10,025	0,001 105 2	3 316	0,82340	0,001 271 0	0,82006	0,001 205 3
20,141	0,001 104 9	3 411	0,87165	0,001 275 4	0,86652	0,001 190 2
29,663	0,001 053 9	4 124	0,91725	0,001 260 1	0,91025	0,001 177 4
40,604	0,001 045 1	4 192	0,96864	0,001 254 7	0,96050	0,001 164 1
49,807	0,001 060 3	3 483	1,01140	0,001 234 5	1,00276	0,001 154 0
60,073	0,001 029 8	3 693	1,05885	0,001 214 4	1,04991	0,001 143 6
71,091	0,001 012 4	3 646	1,10822	0,001 194 8	1,10029	0,001 133 7
79,976	0,000 986 1	3 772	1,14773	0,001 174 7	1,14132	0,001 126 0
88,421	0,000 999 0	2 823	1,18415	0,001 140 1	1,18010	0,001 119 3
100	0,001 002 4	2 170	1,23328	0,001 110 9	—	—

Tabelle VII.

Ausdehnungscoefficienten der Chloroform-Alkoholgemische.

Gewichtsth. Alkohol in 100 Misch.	α	b	r_0	α_{25}	v'_0	α'_{25}
0	0,001 205	0,000 002 277	0,65609	0,001 319	—	—
10,349	0,001 204	2 542	0,71645	0,001 331	0,71582	0,001 282
19,939	0,001 131	3 324	0,77088	0,001 297	0,77118	0,001 253
30,037	0,001 083	3 716	0,82873	0,001 269	0,82946	0,001 226
40,074	0,001 117	2 731	0,88496	0,001 253	0,98739	0,001 203
49,971	0,001 103	2 363	0,94161	0,001 222	0,94452	0,001 183
59,958	0,001 060	2 590	0,99968	0,001 189	1,00216	0,001 165
70,000	0,001 025	2 742	1,05826	0,001 162	1,06012	0,001 150
79,968	0,001 019	2 369	1,11621	0,001 138	1,11766	0,001 135
90,030	0,001 012	2 224	1,17497	0,001 124	1,17573	0,001 122
100	0,001 002	2 170	1,23328	0,001 111	—	—

Tabelle VIII.

Ausdehnungscoefficienten der Chloroform-Schwefelkohlenstoffgemische.

Gewichtsth. Schwefelk. in 100 Misch.	a	b	v^0	α_{25}	v'_0	α'_{25}
0	0,001 205	0,000 002 277	0,65609	0,001 319	—	—
9,680	0,001 209	2 267 0,66925	0,001 317	0,66751	0,001 908	
17,702	0,001 198	2 358 0,67989	0,001 316	0,67697	0,001 299	
27,688	0,001 193	2 236 0,69263	0,001 305	0,68874	0,001 290	
39,834	0,001 174	2 441 0,70770	0,001 296	0,70308	0,001 277	
46,379	0,001 160	2 490 0,71562	0,001 285	0,71078	0,001 270	
56,043	0,001 168	2 152 0,72666	0,001 276	0,72218	0,001 261	
66,400	0,001 117	2 864 0,73904	0,001 260	0,73440	0,001 251	
82,626	0,001 121	2 448 0,75642	0,001 244	0,75353	0,001 237	
100	0,001 133	1 777 0,77402	0,001 222	—	—	

Die in vorstehenden Tabellen mitgetheilten Werthe des Anfangsvolumens und des Ausdehnungscoefficienten sind auf den Fig. 2 bis 5 graphisch dargestellt. Als Abscissen gelten auch hier für die ersten drei Figuren die in der Mischung enthaltenen Gewichtsprocente Alkohol, für Fig. 5 die Gewichtsprocente Schwefelkohlenstoff. Die Ordinaten der Curven 2_a geben die Volumina v_0 , diejenigen der Curven 2_b die Volumina v'_0 . Die Ordinaten der Curven 3_a geben die Ausdehnungscoefficienten α_{25} und diejenigen der Curven 3_b die Ausdehnungscoefficienten α'_{25} . Auf Fig. I ist der Abstand zweier Horizontalen für die Curven 2_a und 2_b gleich 0,02, für die Curven 3_a und 3_b gleich 0,0001, auf den Fig. II, III und IV dagegen für die Curven 2_a und 2_b gleich 0,000 02 und für die Curven 3_a und 3_b gleich 0,05 gesetzt. Ausserdem ist noch am Rande Anfangs- und Endwerth jeder einzelnen Curve angegeben. Die Curve für v'_0 sind gerade Linien, diejenigen für α'_{25} Hyperbeln. Letztere würden gerade Linien sein, wenn als Abscissen statt der Gewichtsprocente Volumprocente gewählt worden wären.

Ein Blick auf die Curven 2_a und 2_b zeigt, dass bei den Wasser-Alkohol- und Chloroform-Alkoholgemischen für v_0 eine Contraction, dagegen bei den Gemischen, welche Schwefelkohlenstoff enthalten, eine Dilatation eintritt. Die Curven 3_a und 3_b zeigen, dass der Ausdehnungscoefficient der Mischungen

nur in einem einzigen Falle (bei der 18procentigen Wasser-Alkoholmischung) gleich dem aus den Ausdehnungscoëfficienten der Flüssigkeiten und dem Procentgehalt berechneten ist. Für Wasser-Alkoholgemische, welche weniger als 18 Proc. Alkohol enthalten, ist der beobachtete Ausdehnungscoëfficient kleiner als der berechnete, für alle übrigen untersuchten Gemische ist er grösser als der berechnete. Hieraus erklärt sich auch das abweichende Verhalten der zuerst genannten Gemische in Bezug auf die Aenderung der Contraction mit der Temperatur, welche p. 874 besprochen wurde. Ferner hebe ich noch hervor, dass bei diesen Gemischen die Curve 2_a für das Volumen v_0 der für v'_0 gezeichneten Geraden 2_b ihre convexe Seite zukehrt, während bei allen übrigen Gemischen das Gegentheil der Fall ist.

In der bereits p. 870 citirten Abhandlung von Dupré und Page finden sich auch Beobachtungen über die Ausdehnung von Wasser-Alkoholgemischen. Die genannten Physiker geben die mittlere Ausdehnung zwischen 10 und 20° an und gelangen zu ganz analogen Resultaten, sie finden die Gleichheit der beobachteten und berechneten Ausdehnung bei einer 17procentigen Mischung.

II. Compressibilität.

Methode der Beobachtung.

Die zu untersuchende Flüssigkeit wurde in ein Piëzometer von der Form A (Fig. 6) eingeschlossen. Diese Form des Piezometers mit zwei offenen capillaren Röhren bietet vor der gewöhnlichen Form mit einem capillaren Rohr den Vorzug dar, dass sich dasselbe in sehr bequemer Weise reinigen, trocknen und füllen lässt. Um das Piëzometer zu füllen, wurde der gerade Schenkel in die betreffende Flüssigkeit getaucht und der andere mit einer Saugpumpe in Verbindung gesetzt. Da nur leicht verdampfende Flüssigkeiten in Anwendung kamen, liess sich das Trocknen des Innern leicht dadurch bewerkstelligen, dass man eine Zeit lang einen trockenen Luftstrom durchsaugen liess. Vor der definitiven Füllung wurde das Piëzometer noch mit der einzufüllenden Flüssigkeit ge-

spült. Alle mit dem Piëzometer vorzunehmenden Operationen liessen sich ausführen, ohne das Piëzometer zu erwärmen, ein Umstand, der im vorliegenden Falle, wo es sich um Flüssigkeitsgemische handelt, welche durch Erwärmen ihren Procentgehalt ändern, von grosser Wichtigkeit ist. Ausserdem ist das Piëzometer nicht so leicht der Gefahr des Zerbrechens ausgesetzt (alle im Folgenden mitgetheilten Versuche wurden mit einem und demselben Piëzometer angestellt). Der Fehler beim Ablesen des Standes der Flüssigkeit in den capillaren Röhren ist allerdings bei der von mir gewählten Form des Piëzometers ein grösserer wegen der doppelten Ablesung, indessen wird es bei dieser Form ermöglicht, die capillaren Röhren, ohne die freie Beweglichkeit der Flüssigkeitsfäden zu sehr zu hemmen, bedeutend enger zu nehmen. Zum Vergleiche stelle ich die Volumverhältnisse der von anderen Beobachtern benutzten Piëzometer mit denen des von mir benutzten in Folgendem zusammen.

Das Gefäss meines Piëzometers enthielt 745,9314 g Quecksilber von 20°. Die capillaren Röhren trugen eine Millimetertheilung und waren sorgfältig calibrirt. Zu dem Zwecke wurde zunächst aus der im Piëzometer beobachteten scheinbaren und der den Wüllner'schen Rechnungen¹⁾ entnommenen wahren Ausdehnung des Quecksilbers die Ausdehnung des Piëzometers selbst berechnet. Es ergab sich als Mittel aus zwei Versuchsreihen für den cubischen Ausdehnungscoëfficienten des Glases zwischen 20° und 30° die Zahl 0,000 025 3.

Nun liess sich die Capacität der capillaren Röhren aus der scheinbaren Ausdehnung des Quecksilbers, dem gefundenen Werthe für die Ausdehnung des Gefässes und dem Anfangsvolumen des Gefässes, welches durch Wägung mit Quecksilber gefunden war, bestimmen. Als Mittelwerth aus fünf, unter einander wenig abweichenden Versuchsreihen ergab sich für die Capacität eines Millimeters der capillaren Röhren in der Nähe des Gefässes 0,000 177 ccm. Nach dem offenen Ende hin nahm diese Capacität zu bis 0,000 181 ccm. Im Mittel enthielt also 1 mm Länge 0,000 003 2 des Gesamtvolumens.

1) Wüllner, Experimentalphysik. 3. 3. Aufl. p. 67.

Grassi¹⁾ benutzte zu seinen Versuchen mehrere Piëzometer, unter welchen das empfindlichste bei einem Gesamtvolumen von 102,9307 ccm in 1 mm Länge des getheilten Rohres 0,001 147 5 ccm enthielt, also 0,000 011 221 des Gesamtvolumens.

Das von Dupré und Page²⁾ benutzte Piëzometer enthielt 114,0727 ccm in 1 mm der Capillarröhre 0,000 517 173 ccm, also 0,000 004 5 des Gesamtvolumens. Von den Piëzometern Amagat's³⁾ enthielt das eine in 1 mm der Capillarröhre 0,000 933, das andere 0,000 177 des Gesamtvolumens bei einer Capacität von 0,003 57, resp. 0,001 57 ccm auf 1 mm Länge der Capillarröhre.

Die Empfindlichkeit des von mir benutzten Piëzometers ist demnach, wenn ich wegen der doppelten Ablesung nur die Hälfte der aus obigen Angaben sich ergebenden Zahl für die Empfindlichkeit also: 1:0,000 006 4 annehme, fast zweimal so gross, als die des Grassi'schen, 28mal so gross, als die des besseren Amagat'schen und etwa 1,4mal kleiner als die des Piëzometers von Dupré und Page.

Zur Bestimmung des Druckes diente ein neben dem Piëzometer aufgestelltes Manometer *M* (Fig. 6), welches eine Länge von 38 cm hatte und Drucke bis zu sieben Atmosphären mit hinlänglicher Genauigkeit bestimmen liess. Dasselbe trug eine Millimetertheilung und war von 5 zu 5 cm calibrirt. Piëzometer und Manometer waren an der Stange *S* befestigt und tauchten in ein eisernes Gefäss mit Quecksilber. Gegen Eindringen von Unreinigkeiten vom Boden des eisernen, mit Lack überzogenen Gefässes her waren sowohl die capillaren Röhren des Piëzometers als auch das Manometerrohr durch kleine, unten geschlossene Glasylinder geschützt.

Das Ganze wurde in einen Magnus'schen Compressionsapparat (Fig. 7) gebracht und soviel Quecksilber nachgegossen, dass die kleinen Glasylinder vollständig unter dem Niveau blieben, und letzteres von aussen sichtbar war. Dann wurde der Apparat mit Wasser gefüllt und in ein Wasserbad ge-

1) Grassi, Ann. de chim. et de phys. (3) 31. p. 437. 1850.

2) Dupré et Page, l. c. p.

3) Amagat, Ann. de chim. et de phys. (5) 11. p. 521. 1877.

bracht, welches an zwei gegenüberliegenden Seiten Wände aus Glas hatte. Das zur Compression benutzte Wasser wurde durch das Rohr r direct diesem Wasserbade entnommen. In dasselbe tauchte ein in Fünfzigstelgrade getheiltes Thermometer, und es gelang, durch einen stets in Bewegung erhaltenen Rührapparat R die Temperatur des Wassers bis auf $\frac{1}{100}$ Grad während der Dauer des Versuches constant zu erhalten. Nach dem Einsetzen des Compressionsapparates verging meist 1 bis $1\frac{1}{2}$ Stunden, ehe bei constanter Temperatur des Bades auch das Wasser des Compressionsapparates und die Flüssigkeit im Piëzometer diese Temperatur angenommen hatte, was sich sehr genau durch constant bleibende Stellung der Quecksilberfäden in den capillaren Röhren des Piëzometers erkennen liess.

War dieser Zustand eingetreten, so wurde zunächst der Druck bestimmt, unter welchem die Flüssigkeit im Piëzometer stand, wenn der Hahn des Verbindungsrohres des Inneren des Compressionsapparates mit dem Wasser des Bades geöffnet war.

Die Luft im Manometer M steht unter dem Druck:

$$b + w - q_0 = p_0,$$

wenn b den Barometerstand, w die Höhe des Wassers vom unteren Quecksilberniveau bis zum Niveau des Wassers im Bade, reducirt auf Quecksilberhöhe, und q_0 die Höhe des Quecksilberniveaus im Manometer über dem Niveau des Quecksilbers im Apparate bedeutet. In dem Piëzometer ist alsdann der Druck:

$$b + w - k_0,$$

wenn k_0 die in den capillaren Röhren gehobene Quecksilbersäule bedeutet. Wird nun comprimirt, sodass die Luft im Manometer nur noch das Volumen v hat, während ihr Anfangsvolumen v_0 war, so ist der Druck, unter welchem sie steht:

$$p_0 \frac{v_0}{v}.$$

In dem Piëzometer ist alsdann der Druck, wenn q und k wieder die gehobenen Quecksilbersäulen im Manometer, resp. in den capillaren Röhren bedeuten:

$$p_0 \frac{v_0}{v} + q - k,$$

und demnach die Druckzunahme:

$$p_0 \frac{v_0}{v} - (b + w - k_0) + q - k$$

$$\text{oder } (b + w - q_0) \frac{v_0}{v} - (b + w - q_0) + (q - q_0) - (k - k_0)$$

$$\text{oder } \left(\frac{v_0}{v} - 1 \right) p_0 + (q - q_0) - (k - k_0).$$

Da alle Grössen in Millimetern angegeben sind, so ist der Ausdruck durch 760 zu dividiren, um den Druck in Atmosphären zu erhalten. Das Ablesen des Quecksilberniveaus im Manometer geschah mittelst eines an der Aussenseite des Bades auf und ab beweglichen Visirs *V*. Das Manometer wurde gereinigt und frisch gefüllt, sobald sich die geringste Unreinigkeit am Niveau des Quecksilbers oder im Rohre zeigte.

Die mit dem so eingerichteten Apparate beobachteten Compressionen sind nur die scheinbaren Compressionen der Flüssigkeiten; es ist nämlich, da der Druck auch auf die äusseren Wandungen des Piézometers ausgeübt wurde, zu dem aus den Beobachtungen sich ergebenden Compressionscoefficienten noch derjenige des Glases zu addiren. Letzterer wurde nicht durch Versuche bestimmt, sondern den Beobachtungen Regnault's¹⁾ entnommen und demnach zu den beobachteten Compressionscoefficienten 0,000 001 85 addirt.

Die grössten Schwierigkeiten, welche sich den Beobachtungen der Compression entgegenstellen, beruhen darin, dass durch die Compression die Temperatur der comprimirten Flüssigkeit erhöht wird. Infolge dessen dehnt sich die Flüssigkeit im Piézometer aus, und die eintretende Volumveränderung bei der Compression ist die Differenz zwischen der Compression und jener Ausdehnung. Erst allmählich gibt die Flüssigkeit die durch Compression erhaltene Wärme wieder an die Umgebung, also an das in der Temperatur constant gebliebene Wasser des Bades ab, und erst dann erhalten wir in der Volumverminderung die wahre Compression.

Die Compression der Flüssigkeiten lässt sich bei dem beschriebenen Apparat nicht momentan ausführen, da mehr-

1) Regnault, Mém. de l'Acad. des sciences de l'inst. de France. 21. p. 429. 1847.

Ann. d. Phys. u. Chem. N. F. XX.

maliges Heben des Kolbens in der Compressionspumpe erforderlich ist, um eine merkliche Compression zu erhalten, wohl aber konnte durch einfaches Oeffnen des Hahnes der Druck momentan nachgelassen werden. Dabei tritt dann eine momentane Volumvergrößerung der Flüssigkeit im Piezometer auf, welche die Differenz zwischen der durch Nachlassen des Druckes hervorgerufenen Dilatation und der durch Temperaturabnahme hervorgerufenen Zusammenziehung darstellt. Diese beim Oeffnen des Hahnes eintretende Volumvergrößerung nenne ich im Folgenden die momentane Dilatation und bezeichne sie mit D_m , im Gegensatz zu der totalen Dilatation D_t , welche eintritt, wenn die Temperatur sich wieder ausgeglichen hat, was durch Constantwerden der Niveaux der Quecksilberfäden in den capillaren Röhren zu erkennen war. Die totale Dilatation ist gleich der bei der Compression eintretenden totalen Compression C_t .

Die Temperaturzunahme infolge der Compression und damit der Unterschied, welcher zwischen der totalen und momentanen Dilatation vorhanden sein muss, lässt sich nach den Gesetzen der mechanischen Wärmetheorie berechnen. Es ist nämlich nach einer von W. Thomson¹⁾ zuerst aufgestellten Formel:

$$\left(\frac{dt}{dp}\right)_q = \frac{ATv_0\alpha_t}{c_p}.$$

Die Gleichung gibt die Temperaturänderung dt , welche ein Körper erleidet, wenn der Druck, unter welchem er steht, sich um dp ändert, vorausgesetzt, dass während des Ueberganges Wärme weder zu- noch abgeführt wird. In der Gleichung bedeutet A das Wärmeäquivalent der Arbeitseinheit 1 : 424, T die absolute Temperatur $273 + t$, v_0 die bereits oben angegebene Grösse und c_p die spezifische Wärme bei constantem Druck. Um die Temperaturerhöhung für eine Atmosphäre zu erhalten, ist die rechte Seite der Gleichung mit 10334 zu multipliciren, ferner ist zu bemerken, dass v_0 in Cubikmetern pro Kilogramm ausgedrückt werden muss, dass also die früher für v_0 angegebenen Zahlen durch 1000 zu dividiren sind. Die

1) Thomson, Phil. Mag. (4) 15. p. 540. 1858.

Werthe für c_p wurden der schon citirten Schüller'schen Arbeit entnommen.

Es sei nun diese Temperaturänderung für eine Atmosphäre gleich τ° Celsius, so geht das Anfangsvolumen, welches, da alle Compressionen bei 25° ausgeführt wurden, gleich $v_0(1 + 25\alpha)$ ist, über in $v_0[1 + (25 + \tau)\alpha]$, es ist also die Volumenänderung gleich:

$$v_0 \cdot \alpha \cdot \tau.$$

Ist ferner der Compressionscoefficient β , so ist die durch Compression hervorgerufene Volumenänderung:

$$-\beta v_0(1 + 25\alpha),$$

alles bezogen auf eine Atmosphäre. Reduciren wir die Volumenänderung auf die Einheit des Anfangsvolumens, so erhalten wir für die erste Grösse:

$$\frac{v_0 \cdot \alpha \cdot \tau}{v_0(1 + 25\alpha)},$$

für die zweite $-\beta$, und es besteht die Gleichung:

$$\beta = D_t = D_m + \frac{\alpha \tau}{1 + 25\alpha}.$$

In dieser Gleichung ist der Einfluss der Compression des Gefässes vernachlässigt.

Die im Folgenden mitgetheilten Versuchsergebnisse gestatten also eine experimentelle Prüfung der Thomson'schen Gleichung, welche, soviel mir bekannt, bisher nur durch die Versuche von Joule¹⁾ für Wasser bestätigt war.

Schliesslich sei noch erwähnt, dass die von mir untersuchten Flüssigkeiten nicht vorher durch Auskochen von der absorbirten Luft befreit wurden. Es ist nun zwar nach den Versuchen von Colladon und Sturm²⁾ der Compressionscoefficient des von Luft nicht befreiten Wassers kleiner, als der des ausgekochten Wassers, es ist jedoch diese Beobachtung durch die neueren sorgfältigen Versuche von Amagat³⁾ bei Aether, Aceton und Ammoniaklösung nicht bestätigt worden.

1) Joule, Phil. Mag. (5) 17. p. 61. 1859.

2) Colladon u Sturm, Ann. de chem. et de phys. (2) 36. p. 113. 1827.

3) Amagat, l. c.

Ich habe daher auf diesen Umstand keine weitere Rücksicht nehmen zu brauchen geglaubt.

Compressionscoefficienten der ungemischten Flüssigkeiten.

1. Alkohol.

In der ersten der folgenden Tabellen sind die sämtlichen Versuchsergebnisse mitgetheilt, und zwar findet sich in der ersten Columnne die Temperatur, in der zweiten der Druck in Millimetern und Atmosphären (da der Druck sich aus der Gleichung $p = (v_0/v - 1)p_0 + (q - q_0) - (k - k_0)$ (p. 881) bestimmt, und die Differenz $k - k_0$ bei der totalen Dilatation grösser ist, als bei der momentanen, so ist bei constantem Stande des Manometers der Druck bei der totalen Compression kleiner als bei der momentanen Compression, daher die doppelten Druckangaben), in der dritten die momentane und totale Volumenänderung ausgedrückt in Millimetern der capillaren Röhren des Piézometers, in der vierten die daraus berechnete Volumenänderung D_m und D_t in Bruchtheilen des Anfangsvolumens bezogen auf den Druck einer Atmosphäre, in der fünften die aus der momentanen Volumenänderung D_m und der durch Temperaturänderung hervorgerufenen Volumenänderung nach der Gleichung:

$$D_t = D_m + \frac{\alpha \tau}{1 + 25\alpha}$$

berechnete totale Dilatation, in der sechsten die Differenz zwischen der beobachteten und berechneten totalen Dilatation.

Erste Reihe.

Anfangsvolumen der Flüssigkeit im Piézometer 55,101 ccm.

Capacität eines Millimeters der Capillarröhren in der Gegend, wo die Compression stattfand 0,000 179 ccm, oder in Bruchtheilen des Anfangsvolumens 0,000 003 254.

Berechnete Temperaturerhöhung für eine Atmosphäre Druck $\tau = 0,0162^\circ$.

Daraus sich ergebende Volumenänderung $\alpha \tau / (1 + 24,78\alpha) = 0,000 0175$ in Bruchtheilen des Anfangsvolumens.

1.	2.		3.		4.		5.	6.
t	Druck in		Volumenänderung in mm		$10^7 \cdot D_m$	$10^7 \cdot D_t$ beob.	$10^7 \cdot D_t$ ber.	Diff.
	mm	Atm.	mom.	totale				
24,780	3424	4,505	181,0	—	946	—	—	—
	3412	4,489	—	155,2	—	1125	1121	4
	1125	1,480	42,8	—	941	—	—	—
	1121	1,475	—	50,8	—	1120	1116	4
	871	1,145	33,4	—	948	—	—	—
	868	1,142	—	39,6	—	1128	1123	5
Mittel:					945	1124	1120	4

Der für das berechnete D_t angegebene Mittelwerth ist hier und im Folgenden, wo nicht für jede momentane Dilatation die entsprechende totale angegeben ist, aus dem Mittelwerthe für D_m berechnet. In den folgenden Tabellen ist der Druck nur in Millimetern angegeben und Columnne 3 weggelassen.

Zweite Reihe.

t	Druck in mm	$10^7 \cdot D_m$	$10^7 \cdot D_t$ beob.	$10^7 \cdot D_t$ ber.	Differenz
25,300	4115	949	1119	1124	5
	3935	943	—	—	—
	3852	944	1114	1119	5
	1298	952	—	—	—
	1284	949	—	—	—
	2144	949	1124	1124	0
	2123	944	—	—	—
	2197	946	—	—	—
	2182	939	—	—	—
Mittel:		945	1119	1120	1

Dritte Reihe.

t	Druck in mm	$10^7 \cdot D_m$	$10^7 \cdot D_t$ beob.	$10^7 \cdot D_t$ ber.	Differenz
25,450	1159	945	—	—	—
	1914	940	1111	1116	5
	3660	943	—	—	—
Mittel:		943	1111	1118	7

Als Mittelwerth für D_t erhalten wir demnach 0,0001120. Hiezu ist zu addiren der Compressionscoefficient des Glases

0,000 0018. Es ist somit der Compressionscoefficient für Alkohol bei 25°: $\beta = 0,000\ 113\ 8$.

2. Schwefelkohlenstoff.

$$\tau = 0,028\ 12^{\circ}, \quad \frac{\alpha \tau}{1 + 25 \alpha} = 0,000\ 033\ 35.$$

t	Druck in mm	$10^7 \cdot D_m$	$10^7 \cdot D_t$ beob.	$10^7 \cdot D_t$ ber.	Differenz
24,770	3925	623	—	—	—
	3893	615	—	—	—
	1984	625	—	—	—
	1887	615	—	—	—
	1181	623	930	956	26
	912	627	—	—	—
	587	629	—	—	—
Mittel:		622	930	955	25
24,780	513	622	—	—	—
	1843	632	954	965	11
	1758	628	—	—	—
	6198	—	950	—	—
Mittel:		627	952	960	8

Als Mittelwerth ergibt sich:

$$D_t = 0,000\ 095\ 7,$$

und daraus für den Compressionscoefficienten des Schwefelkohlenstoffes:

$$\beta = 0,000\ 097\ 5.$$

3. Chloroform.

$$\tau = 0,026\ 96^{\circ}, \quad \frac{\alpha \tau}{1 + 25 \alpha} = 0,000\ 034\ 42:$$

t	Druck in mm	$10^7 \cdot D_m$	$10^7 \cdot D_t$ beob.	$10^7 \cdot D_t$ ber.	Differenz
24,210°	771	700	—	—	—
	1604	—	1041	—	—
	4593	703	—	—	—
	4627	702	1025	—	—
Mittel:		702	1033	1046	13
24,790	956	698	—	—	—
	1196	715	—	—	—
	1925	707	1035	1051	18
	1984	706	—	—	—
	3608	710	—	—	—
Mittel:		707	1035	1051	18

Als Mittel für D_t finden wir also:

$$D_t = 0,0001049,$$

und demnach für den Compressionscoefficienten des Chloroforms bei 25°:

$$\beta = 0,0001067.$$

4. Wasser.

Bei Wasser ist die Temperaturerhöhung für eine Atmosphäre bei 15°:

$$\tau = 0,001849^{\circ},$$

und demnach die Volumenänderung:

$$\frac{\alpha \tau}{1 + 25\alpha} = 0,0000004688.$$

Diese sehr kleine Volumenänderung entzog sich bei den Versuchen der Beobachtung namentlich deshalb, weil auch das das Piézometer umgebende Wasser des Compressionsapparates dieselbe Temperaturerhöhung erleidet, und der Ausgleich mit dem Wasser des äusseren Bades zu lange dauert, als dass es möglich wäre, dieses während einer solchen Zeit absolut in der Temperatur constant zu erhalten. Auf die Untersuchung der übrigen Flüssigkeiten ist diese Temperaturerhöhung des Wassers im Compressionsapparate von wenig Einfluss, da die Temperaturerhöhung dieser Flüssigkeiten mehr als das Zehnfache beträgt.

Ich gebe in folgender Tabelle die Resultate einer Versuchsreihe bei genau 25°.

Druck in mm	700	1178	2010	4729	5072	6884
$10^7 \cdot D_m$	435	428	430	428	434	435

Mittel: $D_m = 0,0000432$.

Addiren wir hierzu obige Zahl 0,0000005 und den Compressionscoefficienten des Glases, so erhalten wir den des Wassers bei 25°.

$$\beta = 0,0000455.$$

In der folgenden Tabelle finden sich die im Vorigen enthaltenen Resultate und ausserdem noch einige von mir bei anderer Temperatur gefundene mit denen anderer Beobachter zusammengestellt.

Name d. Flüssigk.	Beobachter: Grassi		Amaury et Descamp		Cailletet		Amagat		Drecker	
	t	β	t	β	t	β	t	β	t	β
Alkohol	7,8°	0,0000828	0°	0,0000835	9°	0,0000694	—	—	—	—
	13,1°	0,0000904 853 991	—	—	—	719	14°	0,000101	20°	0,000109
Schwefel- kohlenst.	—	—	14°	0,0000635	8°	0,0000998	—	—	25°	0,000113
	—	—	—	—	—	—	15,6°	0,0000872	18°	0,000088
Chloro- form	8,5°	0,0000625	—	—	—	—	100°	0,000174	20°	0,000091
	—	—	—	—	—	—	—	—	25°	0,000097
Was- ser	13,4°	0,0000477	—	—	8°	0,0000469	—	—	18,5°	0,000097
	25°	0,0000456	—	—	—	—	100°	0,000211 206	22°	0,000101
	—	—	—	—	—	—	15°	0,0000457	25°	0,000109
	—	—	—	—	—	—	—	—	12,8°	0,000047
	—	—	—	—	—	—	—	—	25°	0,000045

Am besten stimmen die für Wasser angegebenen Werthe überein, während namentlich die für Chloroform und Schwefelkohlenstoff Abweichungen zeigen, welche 50 Proc. übersteigen. Nun sind es gerade diese Stoffe, bei welchen die Bestimmung des Compressionscoefficienten am meisten durch die durch Compression hervorgerufene Temperaturerhöhung erschwert wird. Amaury und Descamp¹⁾, sowie Cailletet²⁾ geben die Details der Beobachtungen nicht an.

Grassi macht zwar auf die bei der Compression stattfindende Temperaturerhöhung aufmerksam, sagt auch, dass der Ausgleich der Temperatur bei Alkohol, Chloroform und Aether mehr Zeit erfordere, als etwa bei Wasser; jedoch geht aus seinen Angaben hervor, dass beim Ablesen der Contraction dieser Ausgleich noch nicht stattgefunden haben konnte, indem er sagt, dass bei hohen und plötzlich ausgeführten Drucken dieser Ausgleich nur „mehrere Minuten“ in Anspruch genommen habe. Amagat findet dagegen bei einem etwa zehnmal so kleinem Piëzometer, als das Grassi'sche, dass der Ausgleich der Temperatur bei den von ihm angewandten Druckdifferenzen von 30 Atmosphären $\frac{1}{4}$ Stunde in Anspruch nehme.

1) Amaury und Descamp, *Compt. rend.* 68. p. 1564. 1869.

2) Cailletet, *Compt. rend.* 75. p. 77. 1872.

Bei meinem Piëzometer, welches etwa fünfmal so gross als das Amagat'sche war, dauerte der Ausgleich bei Druckdifferenzen von vier bis sechs Atmosphären 20–30 Minuten. Aus der fehlerhaften Beobachtung Grassi's erklärt es sich auch, weshalb er bei höheren Drucken für Alkohol einen grösseren Compressionscoëfficienten fand, woraus er den Schluss zog, dass die Compressibilität mit steigendem Druck zunehme, dies ist jedoch auf das deutlichste sowohl durch die Versuche von Cailletet, als auch durch die von Amagat widerlegt worden. Da nun gerade die zahlreichsten Beobachtungen der Compressionscoëfficienten der Flüssigkeiten in der Arbeit von Grassi enthalten sind, so dürfte es bei der Wichtigkeit der Kenntniss derselben zur Lösung mancher Probleme der mechanischen Wärmetheorie wünschenswerth erscheinen, die Compressibilität einer grösseren Anzahl von Flüssigkeiten einer erneuerten Prüfung zu unterziehen, und ich beabsichtige, in dieser Hinsicht weitere Versuche anzustellen.

Die Resultate der Amagat'schen Beobachtungen stimmen, wenn man die Verschiedenheit der Temperatur, bei welcher sie angestellt wurden, in Rücksicht zieht, sehr gut mit den von mir gefundenen überein.

Die kleinen Werthe des Compressionscoëfficienten, welche Cailletet für Alkohol angibt, finden zum Theil ihre Erklärung in dem grossen Wassergehalte des von ihm benutzten Alkohols; er gibt das specifische Gewicht desselben auf 0,858 an, dem entspricht ein Alkohol mit etwa 20 Proc. Wasser.

Compressionscoëfficienten der Gemische.

Die Versuchsergebnisse sind in den folgenden Tabellen zusammengestellt; ich bemerke dazu, dass die für D_m angegebenen Werthe der zweiten Columnne Mittelwerthe aus je zehn Beobachtungen, diejenigen der dritten Columnne Mittelwerthe aus je drei bis vier Beobachtungen sind. Die Zahlen der sechsten Columnne geben die Compressionscoëfficienten der Gemische, wie sie sich unter der Annahme der Constanz der Compressibilität der Flüssigkeiten in der Mischung aus dem Procentgehalte berechnen. Es ist also:

$$\beta' = \frac{\beta_1 v_1 + \beta_2 v_2}{v_1 + v_2},$$

wenn β_1 und β_2 die Compressionscoëfficienten, v_1 und v_2 die Volumentheile der zur Mischung verwandten Flüssigkeiten bedeuten.

Alle Angaben beziehen sich auf die Temperatur 25° Celsius.

Tabelle IX.

Compressionscoëfficienten der Wasser-Alkoholgemische.

1.	2.	3.	4.	5.	6.
Gewichts- procente Alkohol	$10^7 \cdot D_m$	$10^7 \cdot D_t$ beob.	$10^7 \cdot D_t$ ber.	$10^7 \cdot \beta$	$10^7 \cdot \beta'$
0	432	—	437	455	—
12,37	392	—	402	420	555
23,91	376	897	393	411	645
34,61	404	—	430	448	728
50,29	483	529	527	545	840
62,95	568	627	632	650	920
79,72	686	788	789	807	1026
85,13	748	—	868	886	1056
100	945	1117	1120	1138	—

Tabelle X.

Compressionscoëfficienten der Schwefelkohlenstoff-Alkoholgemische.

1.	2.	3.	4.	5.	6.
Gewichts- procente Alkohol	$10^7 \cdot D_m$	$10^7 \cdot D_t$ beob.	$10^7 \cdot D_t$ ber.	$10^7 \cdot \beta$	$10^7 \cdot \beta'$
0	625	950	957	975	—
18,54	728	980	1012	1030	1018
27,48	783	—	1048	1066	1036
40,32	826	1040	1075	1093	1059
51,76	858	1070	1095	1113	1078
64,15	896	1140	1120	1138	1095
74,89	920	—	1132	1150	1109
89,54	946	1090	1136	1154	1127
100	945	1117	1120	1138	—

Tabelle XI.

Compressionscoefficienten der Chloroform-Alkohol-
gemische.

1.	2.	3.	4.	5.	6.
Gewichts- procente Alkohol	$10^7 \cdot D_m$	$10^7 \cdot D_t$ beobachtet	$10^7 \cdot D_t$ berechnet	$10^7 \cdot \beta$	$10^7 \cdot \beta'$
0	705	1034	1049	1067	—
10,33	747	1024	1045	1063	1079
20,84	787	1030	1046	1064	1090
31,21	826	1058	1062	1080	1099
40,56	833	—	1058	1076	1106
50,52	824	1010	1036	1054	1113
64,28	840	1000	1038	1056	1121
79,30	889	1058	1073	1091	1129
100	945	1117	1120	1138	—

Tabelle XII.

Compressionscoefficienten der Chloroform-Schwefelkohlen-
stoffgemische.

1.	2.	3.	4.	5.	6.
Gewichts- procente Schwefel- kohlenstoff.	$10^7 \cdot D_m$	$10^7 \cdot D_t$ beobachtet	$10^7 \cdot D_t$ berechnet	$10^7 \cdot \beta$	$10^7 \cdot \beta'$
0	705	1034	1049	1067	—
12,46	700	1045	1049	1067	1053
25,25	679	1054	1035	1053	1041
33,35	682	1032	1034	1052	1032
45,93	661	1001	1011	1029	1021
58,38	658	981	1004	1022	1010
72,07	640	967	981	999	998
100	625	950	957	975	—

Die in den vorstehenden Tabellen mitgetheilten Werthe der Compressionscoefficienten sind in den mit 4_a und 4_b bezeichneten Curven der Fig. 2 bis 5 graphisch dargestellt. Die Curven 4_a geben die wahren, 4_b die aus den Bestandtheilen der Mischung berechneten Compressionscoefficienten. Der Maassstab ist für alle Curven derselbe, wie aus den am Rande beigefügten Anfangs- und Endwerthen hervorgeht, und zwar wurde der Abstand zweier Horizontalen gleich 0,00001

gesetzt. Wie man sieht, ist der beobachtete Compressionscoefficient bei keiner Mischung gleich dem berechneten, vielmehr ist derselbe bei Wasser-Alkohol und Chloroform-Alkohol kleiner, bei Alkohol-Schwefelkohlenstoff und Chloroform-Schwefelkohlenstoff grösser als der berechnete; es findet also bei den untersuchten Gemischen die merkwürdige Beziehung statt, dass da, wo die Differenz $v_0 - v'_0$ positiv, auch $\beta - \beta'$ positiv ist und umgekehrt. Am grössten ist die Abweichung zwischen β und β' bei den Wasser-Alkoholgemischen. Diese waren auch schon von Dupré und Page in der bereits mehrfach citirten Abhandlung auf ihre Compressibilität untersucht worden, jedoch bei niedrigerer Temperatur, so dass die dortigen Angaben für meinen Zweck nicht zu gebrauchen waren. Auch war die Temperatur, bei welcher beobachtet wurde, nicht bei allen Mischungen dieselbe; sie lag zwischen 8° und $11,5^\circ$. Bei einer etwa 15% Alkohol enthaltenden Mischung ist der von genannten Physikern angegebene Compressionscoefficient gleich dem von mir bei 25° gefundenen, bei den weniger Alkohol enthaltenden Mischungen ist er grösser, bei den übrigen kleiner. Da nun der Ausdehnungcoefficient des Wassers mit steigender Temperatur ab, der des Alkohols mit steigender Temperatur zunimmt, so können die Resultate beider Beobachtungen sehr wohl in Uebereinstimmung sein.

Bei denjenigen Mischungen, bei welchen in den Tabellen eine Angabe der totalen Compression in Column 3 fehlt, war die Beobachtung durch eingetretene Temperaturveränderungen gestört worden; ich glaubte, in diesen wenigen Fällen eine Wiederholung des Versuches unterlassen zu dürfen, da es durch die bereits gefundenen Resultate hinlänglich bewiesen war, dass eine in angegebener Weise angestellte Berechnung der totalen Compression aus der momentanen zum richtigen Resultate führt.

III. Specifische Wärme bei constantem Volumen.

Mit Hülfe der im Vorstehenden mitgetheilten Resultate meiner Beobachtungen lässt sich nun die specifische Wärme der untersuchten Flüssigkeiten bei constantem Volumen aus der bereits bekannten bei constantem Druck berechnen. Bezeichnet man erstere mit c_v , letztere mit c_p , so ist:

$$c_v = c_p + \frac{T \left(\frac{dv}{dt} \right)^2}{E \frac{dv}{dp}}. \quad 1)$$

Da alle mitgetheilten Zahlen sich auf 25° beziehen, so ist $T = 298$, E setzen wir nach Joule gleich 424; ferner ist:

$$\frac{dv}{dt} = \alpha_{25} v_0 \quad \text{und} \quad \frac{dv}{dp} = -\beta v = -\beta v_0 (1 + 25 \alpha).$$

Da übrigens in obiger Formel dp nicht in Atmosphären, sondern in kg pro qm auszudrücken ist, so sind die für β angegebenen Werthe noch mit 10334 zu multipliciren, auch ist v_0 in cbm pro kg auszudrücken.

Es ergibt sich also:

$$c_v = c_p - \frac{298}{424} \cdot \frac{\alpha_{25}^2 v_0}{\beta (1 + 25 \alpha)} \cdot 10334.$$

Nach dieser Gleichung habe ich die specifischen Wärmen bei constantem Volumen aus den Schüller'schen Werthen für die specifischen Wärmen bei constantem Druck berechnet und in Columnne 2 der folgenden Tabellen zusammengestellt. Columnne 3 gibt die unter der Annahme berechneten specifischen Wärmen, dass sich durch die Mischung die specifische Wärme der Bestandtheile nicht ändere. Es ist also:

$$c' = \frac{c_1 p_1 + c_2 p_2}{p_1 + p_2}$$

sowohl für c_p , als für c_v , wenn c_1 und c_2 die specifischen Wärmen und p_1 und p_2 die Gewichtstheile der in der Mischung enthaltenen Bestandtheile bedeuten. Die vierte Columnne gibt die Differenzen zwischen den beobachteten und berechneten specifischen Wärmen und die fünfte das Verhältniss c_p/c_v .

1) Clausius, Mech. Wärmetheorie. 1. 2. Aufl. 1. p. 189.

Tabelle XIII.

Wasser-Alkohol.

1.	2.		3.		4.		5.
Gewichts- procente Alkohol	Specif. Wärme bei constantem Druck		Specif. Wärmen, berechnet aus den sp. W. d. Bestandtheile		Differenz zwisch. beobachteten u. berechneten spec. Wärmen		$\frac{c_v}{c_p}$
	c_p	Vo- lumen					
	(Schüller.)	c_v	c'_p	c'_v	$c_p - c'_p$	$c_v - c'_v$	
0	1,001	0,990	—	—	—	—	1,0101
8,258	1,022	1,006	0,968	0,950	0,052	0,056	1,0139
16,666	1,043	1,014	0,935	0,910	0,108	0,104	1,0286
25,668	1,040	0,977	0,900	0,867	0,140	0,110	1,0644
34,523	1,018	0,921	0,865	0,825	0,148	0,096	1,1000
45,041	0,956	0,849	0,825	0,776	0,121	0,073	1,1260
54,478	0,879	0,769	0,787	0,732	0,092	0,037	1,1430
65,503	0,820	0,709	0,745	0,680	0,075	0,029	1,1565
76,339	0,760	0,649	0,703	0,628	0,057	0,021	1,1710
86,631	0,690	0,583	0,662	0,580	0,028	0,003	1,1835
100	0,618	0,518	—	—	—	—	1,1834

Tabelle XIV.

Schwefelkohlenstoff-Alkohol.

1.	2.		3.		4.		5.
Gewichts- procente Schwefel- kohlen- stoff	Specif. Wärme bei constantem Druck		Specif. Wärmen, berechnet aus den sp. W. d. Bestandtheile		Differenz zwisch. beobachteten u. berechneten spec. Wärmen		$\frac{c_v}{c_p}$
	c_p	Vo- lumen					
	(Schüller.)	c_v	c'_p	c'_v	$c_p - c'_p$	$c_v - c'_v$	
0	0,244	0,160	—	—	—	—	1,525
10,025	0,302	0,207	0,278	0,195	0,024	0,012	1,459
20,141	0,357	0,260	0,315	0,232	0,042	0,028	1,375
29,668	0,395	0,298	0,350	0,265	0,045	0,033	1,325
40,604	0,425	0,327	0,387	0,304	0,038	0,023	1,300
49,807	0,450	0,352	0,422	0,338	0,028	0,014	1,278
60,073	0,483	0,386	0,459	0,375	0,024	0,012	1,251
71,091	0,515	0,418	0,500	0,415	0,015	0,003	1,232
79,976	0,542	0,445	0,532	0,445	0,010	0,000	1,218
88,421	0,569	0,475	0,563	0,476	0,006	0,001	1,198
100	0,613	0,518	—	—	—	—	1,183

Tabelle XV.
Chloroform-Alkohol.

1.	2.		3.		4.		5.
Gewichts- procente Alkohol	c_p (Schüller.)	c_v	c'_p	c'_v	$c_p - c'_p$	$c_v - c'_v$	$\frac{c_p}{c_v}$
0	0,234	0,159	—	—	—	—	1,472
10,349	0,297	0,213	0,273	0,193	0,024	0,020	1,394
19,939	0,347	0,261	0,308	0,228	0,039	0,033	1,330
30,037	0,397	0,310	0,346	0,264	0,051	0,046	1,281
40,074	0,432	0,339	0,384	0,300	0,048	0,039	1,275
49,971	0,463	0,370	0,421	0,335	0,042	0,035	1,251
59,958	0,495	0,401	0,460	0,372	0,035	0,029	1,234
70,000	0,529	0,435	0,496	0,408	0,033	0,027	1,216
79,968	0,557	0,464	0,535	0,445	0,022	0,019	1,200
90,030	0,582	0,488	0,571	0,482	0,011	0,006	1,193
100	0,607	0,513	—	—	—	—	1,183

Tabelle XVI.
Chloroform-Schwefelkohlenstoff.

*1.	2.		3.		4.		5.
Gewichts- procente Schwefel- kohlenstoff	c_p (Schüller)	c_v	c'_p	c'_v	$c_p - c'_p$	$c_v - c'_v$	$\frac{c_p}{c_v}$
0	0,233	0,158	—	0,158	—	—	1,472
9,680	0,234	0,158	—	0,158	—	0	1,481
17,702	0,235	0,157	—	0,158	—	-0,001	1,497
27,688	0,236	0,157	—	0,158	—	-0,001	1,503
39,834	0,237	0,157	—	0,159	—	-0,002	1,510
46,379	0,238	0,157	—	0,159	—	-0,002	1,516
56,043	0,239	0,158	—	0,159	—	-0,001	1,513
66,400	0,240	0,158	—	0,159	—	-0,001	1,519
82,626	0,242	0,159	—	0,160	—	-0,001	1,522
100	0,244	0,160	—	—	—	—	1,525

Nach den vorstehenden Tabellen sind sowohl die Schüller'schen Werthe für die specifischen Wärmen bei constantem Druck, als auch die specifischen Wärmen bei constantem Volumen auf den Fig. 2 bis 5 graphisch dargestellt. Die Curven 5_a gelten für c_p , 5_b für c'_p , 6_a für c_v und 6_b für c'_v . Der Abstand zweier Horizontalen ist für diese Curven gleich 0,05 angenommen, Anfangs- und Endwerthe finden sich am Rande beigelegt.

Bei den Gemischen von Chloroform-Schwefelkohlenstoff fand Schüller die Differenz zwischen beobachteter und be-

rechner specifischer Wärme bald positiv, bald negativ, jedoch stets so klein, dass dieselbe durch unvermeidliche Beobachtungsfehler erklärt werden kann. Ich habe daher die berechnete specifische Wärme als die wahre angenommen und in Tab. XVI die Columne für c'_p unausgefüllt gelassen. Die Differenzen zwischen den specifischen Wärmen bei constantem Volumen $c_v - c'_v$ sind zwar stets negativ, aber auch niemals grösser, als die von Schüller für $c_p - c'_p$ angegebenen Zahlen. Ich enthalte mich daher in Bezug auf diese Gemische jeder weiteren Folgerung.

Ganz anders verhält sich die Sache bei den Gemischen, welche Alkohol enthalten. Bei diesen ist die specifische Wärme sowohl bei constantem Druck als auch bei constantem Volumen grösser, als die unter Annahme der Constanz der specifischen Wärme der Bestandtheile berechnete. Es sind aber die Differenzen $c_v - c'_v$ stets kleiner als die Differenzen $c_p - c'_p$. Daraus folgt, dass die innere Arbeit, welche bei der Ausdehnung geleistet wird, in den Gemischen eine grössere ist als in den getrennten Bestandtheilen. Zwar ist dieselbe nicht soviel grösser, dass dadurch die Differenz zwischen beobachteter und berechneter specifischer Wärme vollständig erklärt würde, da ja alsdann $c_v - c'_v = 0$ sein müsste, vielmehr müssen wir, um den Clausius'schen Satz von der Constanz der wahren Wärmecapacität eines Körpers aufrecht zu erhalten, noch die Annahme machen, dass auch diejenige innere Arbeit, welche bei constantem Volumen bei der Temperaturerhöhung geleistet wird, bei den Gemischen eine grössere ist als bei den getrennten Bestandtheilen. Aber die durch die mitgetheilten Versuche constatirte Thatsache, dass der bestimmbare Theil der inneren Arbeit bei den Flüssigkeitsgemischen grösser ist, als bei den getrennten Bestandtheilen, ist immerhin schon als ein für die allgemeine Gültigkeit des Clausius'schen Satzes günstiges Resultat zu betrachten, sowie sie andererseits, jenen Satz als allgemein gültig vorausgesetzt, beweist, dass in den Flüssigkeiten auch bei constanten Volumen bei der Temperaturerhöhung noch innere Arbeit geleistet wird.

**X. Untersuchungen über die Constitution
gasförmiger Weltkörper;
von A. Ritter in Aachen.**

Siebenzehnte Abtheilung.

§ 69. Hypothesen über den gegenwärtigen Zustand des
„Sirius“.

Als Maass der Geschwindigkeit, mit welcher der Zustand eines gasförmigen Weltkörpers sich ändert, kann die Grösse σ/r , oder das Verhältniss der jährlichen Abnahme des Halbmessers zu der augenblicklichen Grösse desselben betrachtet werden. Nach Gleichung (620) hat also die Geschwindigkeit der Zustandsänderung eines gasförmigen Weltkörpers von der Masse und dem Volumen der Sonne die Grösse:

$$(638) \quad \frac{\sigma_0}{r_0} = \left(\frac{5k - 6}{3k - 4} \right) \frac{w_0}{AN_0 r_0}.$$

Indem man hierin den Index „Null“ fortlässt, welcher speciell auf die Sonne, und zwar auf den gegenwärtigen Zustand derselben sich beziehen sollte, erhält man für die Geschwindigkeit der Zustandsänderung irgend eines anderen gasförmigen Weltkörpers die Gleichung:

$$(639) \quad \frac{\sigma}{r} = \left(\frac{5k - 6}{3k - 4} \right) \frac{w}{ANr}.$$

Das Verhältniss dieser beiden Geschwindigkeiten hat also die Grösse:

$$(640) \quad \frac{\left(\frac{\sigma}{r} \right)}{\left(\frac{\sigma_0}{r_0} \right)} = \frac{w N_0 r_0}{w_0 N r}.$$

Bei gleichen mittleren Dichtigkeiten verhalten sich nach dem Newton'schen Gesetze die Gravitationskräfte an den Oberflächen der beiden Weltkörper wie die Halbmesser derselben, und die Massen verhalten sich wie die dritten Potenzen der Halbmesser. Unter Voraussetzung übereinstimmender Dichtigkeitszustände kann also:

$$(641) \quad \frac{N}{N_0} = \frac{r}{r_0} = \left(\frac{S}{S_0} \right)^{\frac{1}{3}}$$

gesetzt werden, und mit Benutzung dieser Gleichung erhält man für das obige Geschwindigkeitsverhältniss den Werth:

$$(642) \quad \frac{\left(\frac{\sigma}{r}\right)}{\left(\frac{\sigma_0}{r_0}\right)} = \left(\frac{w}{w_0}\right) \left(\frac{S_0}{S}\right)^{\frac{2}{3}}.$$

Nach dem in § 66 gefundenen Satze verhalten sich die Oberflächentemperaturen zweier Fixsterne von gleichen Dichtigkeiten annähernd wie die Quadratwurzeln aus ihren Massen, und nach der in § 64 angewendeten Stefan'schen Hypothese verhalten sich die Ausstrahlungsintensitäten wie die vierten Potenzen der Oberflächentemperaturen. Mit Benutzung der dort gewählten Bezeichnungsweise erhält man hiernach die Gleichungen:

$$(643) \quad \frac{q}{q_0} = \frac{S^2}{S_0^2}, \quad \text{und:} \quad (644) \quad \frac{Q}{Q_0} = \frac{q r^2}{q_0 r_0^2} = \left(\frac{S}{S_0}\right)^{\frac{2}{3}}.$$

Bei gleichen Dichtigkeiten verhalten sich also die totalen Wärmeausstrahlungen annähernd wie die $\frac{2}{3}$ -ten Potenzen der Massen.

Für das Verhältniss der pro Masseneinheit jährlich ausgestrahlten Wärmequantitäten ergibt sich hieraus der Werth:

$$(645) \quad \frac{w}{w_0} = \left(\frac{S}{S_0}\right)^{\frac{2}{3}},$$

und nach Substitution desselben erhält man für das obige Geschwindigkeitsverhältniss den Werth:

$$(646) \quad \frac{\left(\frac{\sigma}{r}\right)}{\left(\frac{\sigma_0}{r_0}\right)} = \frac{S}{S_0}.$$

Bei gleichen Dichtigkeiten verhalten sich also die Geschwindigkeiten der Zustandsänderungen zweier Fixsterne annähernd wie die Massen derselben.

Bei den Anwendungen dieses Satzes ist jedoch zu berücksichtigen, dass die Gültigkeit desselben speciell auf diejenige Entwicklungsperiode sich beschränkt, welche in § 65 als Gegenstand der Untersuchung gewählt wurde. Was die Sonne betrifft, so erstreckt sich diese Periode von dem gegenwärtigen Zustande derselben rückwärts bis zu demjenigen Zustande, bei welchem die Voraussetzung eines sehr

kleinen Werthes der Verhältnisszahl z/r , oder die Voraussetzung einer sehr geringen Grösse des Unterschiedes zwischen dem mittleren Halbmesser der ausstrahlenden Oberflächenschicht und dem Halbmesser der ganzen Kugel, aufhörte, genügend erfüllt zu sein. Da zu Anfang dieser Periode die Geschwindigkeit der Zustandsänderung ausserordentlich viel grösser war, als am Ende derselben, so durfte bei der Berechnung der Länge dieses Zeitraumes ohne Bedenken angenommen werden, dass derselbe rückwärts bis zu dem Culminationspunkte der Wärmeausstrahlung (oder der Helligkeit) sich erstreckte.

Die gleiche Annahme darf annäherungsweise auch in Bezug auf einen Fixstern gemacht werden, dessen Masse grösser ist, als die Sonnenmasse. Zwar wird bei einem solchen Fixsterne die Verhältnisszahl z/r unter sonst gleichen Umständen stets kleiner sein, als bei der Sonne, und infolge dessen wird jene Entwicklungsperiode bei dem betreffenden Fixsterne verhältnissmässig weiter nach rückwärts sich erstrecken als bei der Sonne. Indessen zeigt die Gleichung (602), dass die Verhältnisszahl z/r mit zunehmender Massen- grösser nur langsam abnehmen würde. So z. B. würde man für den „Sirius“, dessen Masse 13,8-mal so gross ist als die Sonnenmasse¹⁾ — jenachdem man $k = 1,41$ oder $k = \frac{5}{3}$ setzt — Werthe erhalten, welche um ca. 22, resp. 30 Proc. kleiner sind, als die für die Sonne berechneten Werthe. Andererseits ist auch hier wieder der bereits oben erwähnte Umstand zu berücksichtigen, dass gerade zu Anfang der erwähnten Periode die Zustandsänderung mit ausserordentlich grosser Geschwindigkeit erfolgt, und dass aus diesem Grunde die Verlegung ihres Anfangspunktes eine verhältnissmässig geringe Aenderung ihrer ganzen Dauer bedingen würde. Wenn also die Masse des betreffenden Fixsternes nicht ausserordentlich viel grösser ist, als die Sonnenmasse, so wird man die oben gefundene Gleichung ohne Bedenken für die ganze Dauer des Ueberganges vom Culminationspunkte der Wärmeausstrahlung bis zum Culminationspunkte

1) Sim. Newcomb, „Populäre Astronomie“. Deutsch von Rud. Engelmann, p. 498.

der Oberflächentemperatur als gültig betrachten dürfen. Aus jener Gleichung ergibt sich hiernach der folgende Satz:

Die Dauer des Ueberganges eines Fixsternes vom Culminationspunkte der Wärmeausstrahlung bis zum Culminationspunkte der Oberflächentemperatur ist der Masse desselben umgekehrt proportional.

Während die Sonne zu diesem Uebergange (nach § 65) einige Millionen Jahre gebrauchte, müsste also bei einem Fixsterne von der Masse des Sirius dieser Uebergang in wenigen hunderttausend Jahren sich vollziehen. Hiernach scheint die Frage eine nähere Erwägung zu verdienen: ob vielleicht mittelst der hier aufgestellten Theorie die anscheinend wohl verbürgte Thatsache¹⁾ des innerhalb historischer Zeiten erfolgten Farbenüberganges des Siriuslichtes vom „Roth“ zum „Bläulichweiss“ sich erklären liesse? Wenn man für die Grösse w_0 statt des von Pouillet angegebenen Werthes $w_0 = \frac{4}{3}$ den nach neueren Beobachtungen wahrscheinlich richtigeren Werth $w_0 = 2$ einsetzt, und wenn man ferner für das Verhältniss der beiden specifischen Wärmen den Mittelwerth $k = 1,5$ annimmt, so führen die Gleichungen des § 65 zu dem Resultate: dass der Sonnenhalbmesser in 28150 Jahren von der Grösse $100 \cdot r_0$ bis zu der Grösse $20 \cdot r_0$ abnahm. Nach dem oben gefundenen Satze würde also bei dem Sirius die Dauer dieses Ueberganges nur: $28150/13,8 = 2040$ Jahre betragen.

Wenn die gegenwärtige Oberflächentemperatur der Sonne mit τ_0 bezeichnet wird, so ergibt sich ferner aus den Gleichungen des § 64, dass die Oberflächentemperatur der Sonne während jenes Ueberganges von der Grösse $0,215 \cdot \tau_0$ bis zu der Grösse $0,368 \cdot \tau_0$ zunahm. Da bei gleichen Dichtigkeitszuständen (nach § 66) die Oberflächentemperaturen annähernd wie die Quadratwurzeln aus den Massen sich verhalten, so würde man die obigen Werthe mit der Zahl $\sqrt{13,8} = 3,715$ zu multipliciren haben, um die correspondirenden Oberflächentemperaturen für den Sirius zu erhalten. Hieraus ergibt sich, dass die Oberflächentemperatur des Sirius

1) C. F. W. Peters, „Die Fixsterne“ p. 8 u. 9.

während jenes Ueberganges von der Grösse $0,80 \cdot r_0$ bis zu der Grösse $1,37 \cdot r_0$ zunehmen musste. Wenn man also annimmt, dass der Halbmesser des Sirius gegenwärtig zwanzigmal so gross ist als derjenige Halbmesser, welchen derselbe bei dem gegenwärtigen Dichtigkeitszustande der Sonne besitzen würde, oder dass die gegenwärtige mittlere Dichtigkeit des Sirius den 8000-sten Theil von der gegenwärtigen mittleren Dichtigkeit der Sonne beträgt, so würde hieraus folgen, dass die Oberflächentemperatur des Sirius vor 2040 Jahren um 20 Proc. kleiner war und gegenwärtig um 37 Proc. grösser ist als die jetzige Oberflächentemperatur der Sonne. Da das Licht der letzteren gegenwärtig gelblichweiss erscheint, so ist es recht wohl denkbar, dass einer um 20 Proc. niedrigeren Temperatur eine röthliche, und einer um 37 Proc. höheren Temperatur eine bläuliche Färbung desselben entsprechen würde.

Einer Erklärung des oben erwähnten Farbenwechsels würden daher keine erheblichen Schwierigkeiten entgegenstehen, wenn man annehmen dürfte, dass der Sirius gegenwärtig einen Durchmesser von etwa neun Millionen Meilen besitzt. Da die Entfernung des Sirius etwa zwanzig Billionen Meilen beträgt, so würde dieser Annahme ein scheinbarer Durchmesser von etwa neun Hundertstel (0,09) Bogensecunden entsprechen. Zugleich würde aus den obigen Hypothesen zu folgern sein, dass die Helligkeit des Sirius erst seit wenigen Jahrtausenden im Abnehmen begriffen ist, dass dagegen die Oberflächentemperatur desselben noch im Zunehmen begriffen ist, insofern die letztere gegenwärtig erst einen Werth erreicht hat, welcher etwa 36,8 Proc. ihres Maximalwerthes beträgt. Hiernach ist zu erwarten, dass die Intensität der bläulichen Färbung des Siriuslichtes in Zukunft noch beträchtlich zunehmen wird.

Für das Verhältniss der Wärmequantitäten, welche gegenwärtig von dem Sirius und von der Sonne ausgestrahlt werden, erhält man nach den Gleichungen (644) und (609) den Werth:

$$(647) \quad \frac{Q}{Q_0} = 13,8^3 \cdot 20^3 = 8073.$$

Dieses letztere Resultat scheint allerdings im Widerspruche zu stehen mit den Resultaten directer photometrischer Beobachtungen, nach welchen das Verhältniss der Lichtstärke des Sirius zur Lichtstärke der Sonne zwischen den Grenzwerten 50 und 1360 liegen würde.¹⁾ Da jedoch die Massengrösse und die Entfernung des Sirius bis jetzt nur erst annäherungsweise bekannt sind, und da überdies die hier gefundenen Zahlenwerthe zum Theil aus empirischen Formeln und willkürlichen Voraussetzungen abgeleitet wurden, so scheint trotz jenes Widerspruches noch Raum zu bleiben für die Hoffnung, dass die hier aufgestellte Theorie in ihren Grundgedanken als richtig sich bewähren wird.

§ 70. Ableitung eines unteren Grenzwertes für die Abkühlungsdauer eines Fixsternes.

Der Culminationspunkt der Oberflächentemperatur bildet den Anfangspunkt der Abkühlungsperiode, und die Dauer dieser Periode wird jedenfalls um so grösser sein, je grösser die Masse des Fixsternes ist.

Die jährlich ausgestrahlten Wärmequantitäten verhalten sich unter sonst gleichen Umständen wie die ausstrahlenden Oberflächen, also wie die Quadrate der Halbmesser, und da bei gleichen Dichtigkeiten die Massen wie die dritten Potenzen der Halbmesser sich verhalten, so darf man annehmen, dass unter sonst gleichen Umständen die pro Masseneinheit jährlich ausgestrahlten Wärmequantitäten sich verhalten würden wie die reciproken Werthe der Halbmesser, oder wie die reciproken Werthe der Cubikwurzeln aus den Massengrössen. Die Abkühlungsdauer eines Fixsternes, dessen Masse achtmal so gross ist als die Sonnenmasse, würde also unter sonst gleichen Umständen doppelt so gross sein, als die Abkühlungsdauer der Sonne. Da jedoch (nach § 66) ein Fixstern eine um so höhere Oberflächentemperatur erreicht, je grösser die Masse desselben ist, so wird die wirkliche Abkühlungsdauer jenes Fixsternes jedenfalls mehr als das Doppelte betragen.

Die Abkühlungsdauer der Sonne würde man berechnen

1) C. F. W. Peters, „Die Fixsterne“. p. 31 u. 32.

können, wenn es möglich wäre, die folgenden beiden Fragen zu beantworten: erstens, wie viele Wärmeeinheiten wird die Sonne in Zukunft noch ausstrahlen? zweitens, nach welchem Gesetze wird diese Wärmeausstrahlung auf die ganze Dauer der Abkühlung sich vertheilen?

Um die Wärmequantität zu berechnen, welche die Sonne in Zukunft noch ausstrahlen wird, hat man von der Wärmequantität, welche während der ganzen Existenzdauer der Sonne durch die Gravitationsarbeit überhaupt erzeugt wird, diejenige Wärmequantität zu subtrahiren, welche bis zum gegenwärtigen Zeitpunkte von der Sonne ausgestrahlt wurde. Die erstere ist gleich dem Wärmeäquivalente des Potentialwerthes \mathfrak{A}_1 , welcher dem Endzustande der Sonne entspricht, und hat die Grösse:

$$(648) \quad W_1 = A \mathfrak{A}_1.$$

Die bisher ausgestrahlte Wärmequantität ist gleich dem Wärmeäquivalente des gegenwärtigen Potentialwerthes \mathfrak{A}_0 , vermindert um die Grösse des gegenwärtig in der Sonne enthaltenen Wärmeverrathes, und hat die Grösse:

$$(649) \quad W_0 = A (\mathfrak{A}_0 - U_0).$$

Für die Grösse W_0 erhält man einen oberen Grenzwert, indem man die Sonne als eine Kugel von constanter Dichtigkeit betrachtet und zugleich annimmt, dass die in derselben enthaltene Wärmequantität gleich Null ist. Zwar würde aus der Annahme einer von der Oberfläche nach dem Mittelpunkte zunehmenden Dichtigkeit für das gegenwärtige Potential \mathfrak{A}_0 ein grösserer Werth sich ergeben; doch wird (nach Gleichung 611 und Gleichung 613) dieser Unterschied mehr als ausgeglichen durch den aus dieser Annahme hervorgehenden Zuwachs des für die Grösse U_0 in Rechnung zu bringenden Werthes, welcher alsdann von dem Potentialwerthe \mathfrak{A}_0 zu subtrahiren sein würde. Einen oberen Grenzwert für die Grösse W_0 kann man daher berechnen aus der Gleichung:

$$(650) \quad \frac{W_0}{S} = \frac{3}{8} A N_0 r_0 = 26,7 \text{ Millionen Wärmeeinheiten.}$$

In Bezug auf den Zustand, welchen die Sonne am Ende der Abkühlungsdauer erreichen wird, darf man als wahr-

scheinlich annehmen, dass die Contraction mindestens noch so weit fortschreiten wird, bis die Dichtigkeit der Sonne so gross geworden ist, wie die gegenwärtige Mittelpunktsdichtigkeit der Erde, und da diese letztere Dichtigkeit ungefähr achtmal so gross ist als die gegenwärtige mittlere Dichtigkeit der Sonne, so darf man annehmen, dass der Sonnenhalbmesser mindestens noch bis auf die Hälfte der gegenwärtigen Grösse, also bis auf die Grösse $r_1 = \frac{1}{2}r_0$ abnehmen wird. Aus der Voraussetzung, dass die Sonne in ihrem Endzustande ebenfalls eine Kugel von constanter Dichtigkeit sein wird, ergibt sich alsdann für die Grösse W_1 die Gleichung:

$$(651) \frac{W_1}{S} = \frac{3}{4} AN_1 r_1 = \frac{3}{4} AN_0 r_0 = 53,4 \text{ Mill. Wärmeeinheiten,}$$

und für die Differenz der obigen beiden Wärmequantitäten erhält man den Werth:

$$(652) \quad \frac{W_1}{S} - \frac{W_0}{S} = 26,7 \text{ Mill. Wärmeeinheiten.}$$

Man darf also annehmen, dass die Sonne pro Massenkilogramm mindestens noch 26,7 Millionen Wärmeeinheiten ausstrahlen wird, und da die Sonne gegenwärtig etwa zwei Wärmeeinheiten pro Massenkilogramm jährlich ausstrahlt, so folgt hieraus: dass die Abkühlungsdauer mindestens 13,35 Millionen Jahre betragen würde, wenn die jährlich ausgestrahlte Wärmequantität während der ganzen Abkühlungsdauer stets so gross bliebe wie im gegenwärtigen Zeitpunkt. Der obige Werth ist daher als das absolute Minimum des unteren Grenzwertes der Abkühlungsdauer zu betrachten. Die wirkliche Abkühlungsdauer muss beträchtlich grösser sein, weil während der Abkühlung einerseits die ausstrahlende Oberfläche bis auf den vierten Theil ihrer ursprünglichen Grösse abnimmt, und andererseits die Oberflächentemperatur allmählich bis auf die Grösse Null abnimmt.

Unter Voraussetzung eines gleichförmigen Abnehmens der ausstrahlenden Oberfläche würde man zunächst zu dem Resultate gelangen, dass die Abkühlungsdauer das $\frac{3}{4}$ -fache des obigen Werthes, also mindestens etwa 21 Millionen Jahre betragen würde, wenn die Intensität der Ausstrahlung wäh-

rend der Abkühlung constant bliebe. Unter Voraussetzung eines gleichförmigen Abnehmens der Oberflächentemperatur würde man ferner (mit Benutzung der bereits in § 64 angewendeten Stefan'schen Hypothese, nach welcher die Ausstrahlungsintensitäten sich verhalten wie die vierten Potenzen der Oberflächentemperaturen) zu dem Resultate gelangen, dass die Abkühlungsdauer etwa 76 Millionen Jahre betragen müsste. Da es keinem Zweifel unterliegt, dass die Sonne weit über den Zeitpunkt hinaus, in welchem ihre Oberflächentemperatur bis auf die Hälfte der gegenwärtigen Grösse derselben abgenommen haben wird, noch intensiv leuchtende Wärmestrahlen aussenden wird, so ergibt sich aus den obigen Hypothesen, dass die Sonne mindestens noch 38 Millionen Jahre hindurch (und höchstwahrscheinlich beträchtlich länger) fortfahren wird, leuchtende Wärmestrahlen auszusenden.

Man darf daher als in hohem Grade wahrscheinlich annehmen, dass ein Fixstern, dessen Masse beträchtlich grösser ist als die Sonnenmasse, nach dem Erreichen des Maximums seiner Oberflächentemperatur noch gegen hundert Millionen Jahre hindurch fortfahren kann, zu leuchten. Da nach § 66 überhaupt nur Fixsterne von grossen Massen diejenige Oberflächentemperatur erreichen, welche der bläulichweissen Lichtfarbe entspricht, so ergibt sich hieraus nach dem vorigen Paragraphen der folgende Satz:

Die Dauer des Ueberganges vom röthlichen zum bläulichen Lichte ist verschwindend klein im Verhältniss zur Dauer des nachherigen Rückganges vom bläulichen zum röthlichen Lichte.

Während die Dauer des ersteren Ueberganges höchstens einige hunderttausend Jahre beträgt, darf die Dauer des letzteren vielleicht auf Hunderte von Millionen Jahren geschätzt werden.

§ 71. Hypothesen über die Farben der Doppelsterne.

In den vorigen beiden Paragraphen wurde gezeigt, dass die Geschwindigkeit der Zustandsänderung eines Fixsternes während des Wachsens der Oberflächentemperatur um so

grösser, während des Abnehmens derselben dagegen um so kleiner ist, je grösser die Masse des Fixsternes ist, und dass die Geschwindigkeit des Wachsens stets sehr gross ist im Verhältniss zur Geschwindigkeit des nachher folgenden Abnehmens der Oberflächentemperatur.

Wenn also von zwei gleichalterigen Fixsternen *A* und *B* der erstere eine verhältnissmässig grosse, der letztere dagegen eine verhältnissmässig kleine Masse besitzt, so wird der Stern *A* anfangs in seiner Entwicklung dem anderen voraneilen und den Culminationspunkt seiner Oberflächentemperatur früher als jener erreichen, später aber den gewonnenen Vorsprung wieder verlieren. Während der sehr langen Abkühlungsperiode wird der Stern *A* in seiner Zustandsänderung von dem anderen Sterne wieder überholt werden, und der Stern *B* wird seinen Endzustand früher als der Stern *A* erreichen. Da der Stern *A* (nach § 66) eine höhere Oberflächentemperatur erreicht und diese höhere Temperatur nicht nur früher annimmt, sondern auch länger behält, so wird zu allen Zeiten der Stern *A* eine höhere Oberflächentemperatur als der Stern *B* besitzen.

Ein Fixstern, dessen Masse so gross ist, dass derselbe zur Zeit des Culminationspunktes seiner Oberflächentemperatur ein bläuliches Licht aussendet, wird die Entwicklungsphase des gelblichen oder röthlichen Lichtes zweimal durchlaufen, das erste mal vor und das zweite mal nach dem Erreichen jenes Culminationspunktes. Wenn also ein solcher Stern zur Zeit ein gelbliches oder röthliches Licht aussendet, so würde ein Zweifel darüber entstehen können, ob der Stern in der ersten oder in der zweiten von jenen beiden Entwicklungsphasen sich befindet, d. h. ob derselbe den Culminationspunkt seiner Oberflächentemperatur noch nicht erreicht oder bereits überschritten hat. Da nach dem am Schlusse des vorigen Paragraphen gefundenen Satze jene beiden Entwicklungsphasen durch eine Zwischenzeit von ausserordentlich langer Dauer getrennt sind, so würde dieser Zweifel beseitigt werden können, wenn das Alter des Sternes auch nur annähernd bekannt wäre oder aus der Beschaffenheit eines anderen gleichalterigen Sternes erschlossen werden könnte.

Wenn in Bezug auf zwei bestimmte Sterne *A* und *B*, von denen der erstere bläuliches, der letztere gelbliches oder röthliches Licht aussendet, vorausgesetzt werden dürfte, dass dieselben ungefähr in gleichen Abständen von der Erde und ungefähr in gleichem Alter sich befinden — was z. B. dann zulässig sein würde, wenn dieselben einen Doppelstern bilden —, so würde man hieraus schliessen dürfen, dass der Stern *A* die grössere, und der Stern *B* die kleinere Masse besitzt.

Denn aus dem bläulichen Lichte des Sternes *A* würde nach § 66 zu schliessen sein, dass die Masse desselben grösser ist als die Sonnenmasse. Wenn aber die Masse des Sternes *B* noch grösser wäre als die des Sternes *A*, so müsste der Stern *B* jedenfalls zur Kategorie derjenigen Sterne gehören, auf welche der am Schlusse des vorigen Paragraphen gefundene Satz Anwendung findet. Der Stern *B* müsste in diesem Falle die dem bläulichen Lichte entsprechende Entwicklungsphase allerdings früher als der Stern *A* erreicht haben, aber da der Rückgang vom bläulichen zum gelbröthlichen Lichte ausserordentlich lange dauert, so ist entweder anzunehmen, dass derselbe während dieses Rückganges den vorher gewonnenen Vorsprung längst wieder verloren haben musste, oder wenn dies auch nicht geschehen sein sollte, so würde doch (nach § 69) anzunehmen sein, dass jener Vorsprung verschwindend klein war im Verhältniss zu derjenigen Grösse, welche diese Zeitdifferenz haben müsste, um während der ausserordentlich langsam fortschreitenden Abkühlung eine merkliche Farbendifferenz zu bedingen. In beiden Fällen aber würde der Stern *A* ebenfalls gelbröthlich erscheinen müssen, was der Voraussetzung widerspricht.

Wenn hiernach als in hohem Grade wahrscheinlich anzunehmen ist, dass die Masse des Sternes *B* die kleinere von den beiden Massen ist, so würde noch die fernere Frage in Betracht kommen: ob der Stern *B* in seiner Entwicklung den Stern *A* bereits überholt oder noch nicht erreicht hat? Diese Frage würde sofort im letzteren Sinne entschieden werden können, wenn zugleich der Stern *B* der hellere von

den beiden Sternen wäre. Denn die kleinere Masse des Sternes *B* würde unmöglich heller leuchten können, wenn dieselbe von dem Culminationspunkte ihrer Helligkeit bereits weiter sich entfernt hätte als die grössere Masse des anderen Sternes. Der Stern *B* befindet sich also höchst wahrscheinlich noch in der Periode des Wachsens der Oberflächentemperatur, und die Wahrscheinlichkeit dieser Annahme wird um so grösser, je grösser der Helligkeitsunterschied ist. Da als Hauptstern derjenige bezeichnet zu werden pflegt, welcher die grössere Helligkeit besitzt, so ergibt sich hieraus in Bezug auf die ungleichfarbigen Doppelsterne der folgende Satz:

Wenn der Hauptstern gelblich und der Begleitstern bläulich erscheint, so ist der Hauptstern derjenige, welcher die geringere Massengrösse besitzt.

Nach der hier aufgestellten Theorie würde überhaupt die Masse des Hauptsternes immer dann als die kleinere von den beiden Massen anzusehen sein, wenn die Lichtfarbe desselben dem rothen Ende des Spectrums näher liegt als die des Begleiters, also z. B. auch dann, wenn das Licht des Hauptsternes röthlich und das des Begleitsternes gelblich gefärbt erscheint, oder wenn z. B. das Licht des Hauptsternes grünlich und das des Begleitsternes bläulich erscheint.

In dem umgekehrten Falle dagegen würde unter allen Umständen die Masse des Hauptsternes als die grössere zu betrachten sein. Wenn z. B. das Licht des Hauptsternes bläulich, und das des Begleiters gelblich gefärbt erscheint, so ist anzunehmen, dass der erstere infolge seiner grösseren Masse denjenigen Zustand, welcher dem Maximum der Oberflächentemperatur entspricht, früher erreicht und zugleich länger in demselben verweilt als der andere. In diesem Falle ist es ebensowohl denkbar, dass der Begleitstern infolge seiner geringeren Masse das Maximum seiner Oberflächentemperatur zur Zeit noch nicht erreicht hat, als auch dass derselbe schon längst in die Abkühlungsperiode eingetreten ist, und in seiner Zustandsänderung den langsamer sich abkühlenden Hauptstern bereits überholt hat.

Von zwei gleichalterigen Sternen hat immer derjenige, dessen Lichtfarbe dem rothen Ende des Spectrums näher liegt, die kleinere Masse.

Da unter den bisher beobachteten Fällen von ungleichfarbigen Doppelsternen die Zahl derjenigen Fälle überwiegt, in welchen die Lichtfarbe des Hauptsternes dem rothen Ende des Spectrums näher liegt als die des Begleiters, so würde aus den Resultaten der obigen Untersuchung zugleich geschlossen werden dürfen, dass die meisten ungleichfarbigen Doppelsterne noch in der Periode des Jugendalters sich befinden, insofern nach der hier aufgestellten Theorie als in hohem Grade wahrscheinlich anzunehmen sein würde, dass in allen jenen Fällen der Hauptstern das Maximum seiner Oberflächentemperatur noch nicht erreicht hat.

Berichtigung. Im vorletzten Absatze des § 49 ist die Gleichung (499) nebst den dieselbe betreffenden Zeilen des Textes zu streichen, und an die Stelle derselben ist das Folgende zu setzen:

— „Wenn z. B. dem centralen kugelförmigen Massenelemente soviel Wärme entzogen wird, dass der Radius desselben bis auf die Hälfte abnimmt, so wird zwar das Gewicht eines an der Oberfläche desselben befindlichen Massentheilchens hierbei bis auf das Vierfache wachsen; aber das Gewicht der ganzen über einer Flächeneinheit stehenden radialen Säule wird hierbei nur eine unendlich kleine Aenderung erleiden. Die Zustandsänderung des centralen Massenelementes entspricht also der Gleichung:

$$(499) \quad p = \text{Const.}, \text{ oder: } \frac{T}{v} = \text{Const.},$$

aus welcher sich ergibt, dass die absolute Temperatur bis auf den achten Theil abnimmt, wenn der Radius bis auf die Hälfte abnimmt.“

**XI. Untersuchungen über die Constitution
gasförmiger Weltkörper;
von A. Ritter in Aachen.**

Achtzehnte Abtheilung.

**§ 72. Zustandsänderung eines gasförmigen Weltkörpers von
sehr kleiner Masse.**

Für die Untersuchungen der letzteren Paragraphen war die Zustandsänderung der Sonne als Ausgangspunkt gewählt worden, und die Resultate derselben dürfen zunächst nur auf solche Weltkörper angewendet werden, deren Massen eine der Sonnenmasse vergleichbare Grösse besitzen. Das in § 69 gefundene Gesetz, nach welchem die Dauer des Ueberganges vom Culminationspunkte der Wärmeausstrahlung zu dem der Oberflächentemperatur um so grösser ist, je kleiner die Masse des Weltkörpers ist, wurde aus der Voraussetzung abgeleitet, dass während dieses Ueberganges die ganze Masse des Weltkörpers stets im rein gasförmigen Aggregatzustande sich befindet. Diese Voraussetzung darf um so mehr als erfüllt betrachtet werden, je grösser die Masse des Weltkörpers angenommen wird. Die Zustandsänderung eines Weltkörpers, dessen Masse sehr viel kleiner ist als die Sonnenmasse, wird dagegen nach Gesetzen erfolgen, welche von den oben gefundenen wesentlich verschieden sind, insofern die Art der Zustandsänderung eines gasförmigen Weltkörpers von bestimmter Dichtigkeit durch die in demselben auftretenden Condensationsprocesse in um so höherem Grade beeinflusst werden muss, je kleiner die Masse des Weltkörpers ist.

Von der Richtigkeit dieser letzteren Behauptung kann man sich überzeugen, indem man die adiabatische Zustandslinie eines Weltkörpers von sehr grosser Masse mit der adiabatischen Zustandslinie eines Weltkörpers von sehr kleiner Masse vergleicht, und zwar zunächst unter Voraussetzung einer unbeschränkten Gültigkeit des Mariotte-Gay-Lussac'schen Gesetzes. Da es sich bei einer solchen Vergleichung nicht um absolute Zahlenwerthe, sondern nur um Verhältnisszahlen handelt, so ist es hierbei gleichgültig, welche Werthe für die specifische Wärme des Gases und

für das Verhältniss der beiden specifischen Wärmen angenommen werden.

Wenn man beispielsweise $c_p = 1$ und $k = \frac{5}{3}$ setzt, so ergibt sich in Bezug auf einen gasförmigen Weltkörper von der Grösse und Masse der Sonne aus den Untersuchungen des § 36 für die Mittelpunktstemperatur der Werth $T = 60,1$ Millionen Grad und für die Mittelpunktsdichtigkeit der Werth $\gamma_0 = 8568$ Kil. Nach den Gleichungen (599) und (600) würde man ferner für die Tiefe $z = 0,01 \cdot r$ unter der Oberfläche die Temperatur $T = 445\,200$ Grad und die Dichtigkeit $\gamma = 5,462$ Kil. erhalten. Auf ähnliche Weise würden für einen Weltkörper von grösserer oder kleinerer Masse die Werthe der obigen Grössen berechnet werden können. Wenn mit S die Sonnenmasse und mit M die Masse eines anderen Weltkörpers von derselben mittleren Dichtigkeit bezeichnet wird, so erhält man mit Benutzung der oben gewählten Bezeichnungsweise die in der folgenden Tabelle zusammengestellten Zahlenwerthe:

$\frac{M}{S} =$	1000	1	$\frac{1}{1000}$	$\frac{1}{1\,000\,000}$
$\{ T_0 =$	6010 000 000	60 100 000	601 000	6010
$\{ \gamma_0 =$	8568	8568	8568	8568
$\{ T =$	44 520 000	445 200	4452	44,52
$\{ \gamma =$	5,462	5,462	5,462	5,462

In dieser Tabelle sind für je zwei Punkte der Zustandslinien eines jeden von den vier Weltkörpern die Coordinaten angegeben: der eine Punkt entspricht dem Zustande im Mittelpunkte, der andere dem Zustande in der Tiefe $z = 0,01 \cdot r$ unter der Oberfläche. Die Coordinaten der übrigen Punkte würden auf dieselbe Weise berechnet werden können.

Wenn das Gas, aus welchem die vier Weltkörper bestehen, die Eigenschaft der Condensirbarkeit besässe, so würden die auf solche Weise berechneten Coordinatenwerthe für denjenigen Theil der Zustandslinie, welcher in das Condensationsgebiet der Temperaturfläche hineinfällt, nicht mehr als gültig betrachtet werden dürfen. Die obige Tabelle zeigt jedoch, dass die Möglichkeit eines Condensationsprocesses unter den hier vorausgesetzten Umständen nur bei einem

Weltkörper von sehr kleiner Masse in Frage kommen kann. Man darf mit Sicherheit annehmen, dass in einem Gase, welches im übrigen hinsichtlich seiner Eigenschaften mit dem Stoffe der Sonnenmasse übereinstimmt, bei der Temperatur $T = 44,52$ Millionen Grad und bei der Dichtigkeit $\gamma = 5,462$ kg noch keine Condensation eintreten wird; und mit ebenso grosser Sicherheit darf man annehmen, dass in einem solchen Gase eine Condensation eintreten würde, wenn bei unverändert bleibender Dichtigkeit $\gamma = 5,462$ kg die absolute Temperatur bis auf die Grösse $T = 44,52$ Grad abnähme.

Wenn man sich bei jedem von den vier Weltkörpern den Halbmesser bis auf das Zehnfache oder das Volumen bis auf das Tausendfache vergrössert denkt, so würden aus der Voraussetzung des rein gasförmigen Aggregatzustandes die in der folgenden Tabelle zusammengestellten Zahlenwerthe sich ergeben:

$\frac{M}{S} =$	1000	1	$\frac{1}{1000}$	$\frac{1}{1\,000\,000}$
$\{ T_0 =$	601 000 000	6 010 000	60 100	601
$\{ \gamma_0 =$	8,568	8,568	8,568	8,568
$\{ T =$	4 452 009	44 520	445,2	4,452
$\{ \gamma =$	0,005 462	0,005 462	0,005 462	0,005 462

Diese Tabelle zeigt, dass bei einem Weltkörper von der Masse $M = 1000 \cdot S$, und höchst wahrscheinlich auch noch bei einem Weltkörper von der Masse $M = S$, die Zustandslinie der ganzen Masse — mit Ausnahme einer Oberflächenschicht von verschwindend geringer Stärke — immer noch ausserhalb des Condensationsgebietes liegen würde, während bei einem Weltkörper von der Masse $M = S/1\,000\,000$ die Zustandslinie ohne Zweifel ganz in das Condensationsgebiet hineinfallen, und infolge dessen die wirkliche Zustandslinie eine von der obigen abweichende Form annehmen würde. Man überzeugt sich auf diese Weise von der Richtigkeit der folgenden beide Sätze:

Bei gegebener **Mittelpunktsdichtigkeit** des Weltkörpers fällt ein um so grösserer Theil der Zustandslinie in das Condensationsgebiet hinein, je kleiner die **Masse** derselben ist.

Bei gegebener Masse des Weltkörpers fällt ein um so grösserer Theil der Zustandslinie in das Condensationsgebiet hinein, je grösser das Volumen desselben ist.

Wenn aber die Zustandslinie ganz in das Condensationsgebiet hineinfällt, d. h. wenn das Auftreten von Condensationsprocessen bis zum Mittelpunkte des Weltkörpers sich erstreckt, so wird nicht nur die Zustandslinie desselben eine andere Form annehmen, sondern auch die Zustandsänderung desselben nach Gesetzen erfolgen müssen, welche von den oben aus der Voraussetzung des rein gasförmigen Aggregatzustandes abgeleiteten Gesetzen wesentlich verschiedenen sind.

In § 27 wurde an dem Beispiele des Wasserdampfes gezeigt, dass die Eigenschaft der Condensirbarkeit eines Gases denselben Einfluss hat, welchen bei einem idealen Gase eine beträchtliche Verkleinerung des Werthes von k , verbunden mit einer beträchtlichen Vergrösserung des Werthes von c_p haben würde. In § 33 wurde ferner gezeigt, dass der adiabatische Gleichgewichtszustand nur dann als ein stabiler Gleichgewichtszustand gelten kann, wenn k grösser als $\frac{4}{3}$ ist, und dass überhaupt kein adiabatischer Gleichgewichtszustand mehr möglich ist, wenn k kleiner als $\frac{6}{5}$ ist. Da es kaum einem Zweifel unterliegen kann, dass nicht nur bei dem Wasserdampfe, sondern auch bei anderen condensirbaren Gasen die Grösse k innerhalb des Condensationsgebietes einen Werth annimmt, welcher beträchtlich kleiner als $\frac{4}{3}$ ist, so ergibt sich hieraus der folgende Satz:

Wenn die ganze Zustandslinie in das Condensationsgebiet hineinfällt, so ist der adiabatische Gleichgewichtszustand, soweit ein solcher überhaupt möglich ist, stets ein labiler Gleichgewichtszustand.

In diesem Falle wird der Weltkörper aus dem labilen in den nächstliegenden stabilen Gleichgewichtszustand übergehen und nach Schwingungen von abnehmender Amplitude in demselben zur Ruhe gelangen. Die Contraction wird anfangs mit Beschleunigung stattfinden. Hierbei wird ein

Theil der Gravitationsarbeit unmittelbar in Wärme, der andere Theil aber zunächst in lebendige Kraft und erst später in Wärme umgewandelt. Infolge der fortgesetzten Wärmeerzeugung wird später ein allmählich wachsender rein gasförmiger Kern sich bilden, und die Zustandslinie immer mehr derjenigen Form sich nähern, welche dem stabilen Gleichgewichtszustande des rein gasförmigen Weltkörpers entspricht.

Eine solche Zustandsänderung kann eine „dynamische“ Contraction genannt werden, im Gegensatze zu der früher stets vorausgesetzten „statischen“ Contraction, bei welcher die Bedingungen des Gleichgewichtes auch für jeden Zwischenzustand stets als erfüllt betrachtet werden durften. Während die Voraussetzung einer sehr grossen Masse des Weltkörpers in § 69 zu dem Resultate führte, dass die Contraction um so langsamer stattfindet, je kleiner die Masse ist, wird also in dem hier vorausgesetzten Falle das gerade Gegentheil stattfinden, insofern die Contraction einer sehr kleinen Masse während jenes Ueberganges aus dem labilen in den stabilen Gleichgewichtszustand nahezu plötzlich stattfinden, oder wenigstens in verhältnissmässig sehr kurzer Zeit sich vollziehen muss.

Nach Beendigung der dynamischen Contraction wird zwar die weitere Zustandsänderung der kleinen Masse im allgemeinen ebenfalls den Gesetzen der statischen Contraction gemäss erfolgen; doch wird hinsichtlich der Art dieser Zustandsänderung zwischen dem kleinen Weltkörper und einem grossen Weltkörper von derselben mittleren Dichtigkeit immer noch ein Unterschied stattfinden, weil bei dem kleinen Weltkörper das Condensationsgebiet bis zu einer verhältnissmässig grösseren Tiefe hinab sich erstreckt, und die ausstrahlende Oberflächenschicht stets eine verhältnissmässig grössere Quantität von Condensationsproducten enthalten wird. Durch die abkühlende Wirkung der beständig nach dem Mittelpunkte hinabsinkenden Condensationsproducte wird in dem centralen Theile des Weltkörpers eine Annäherung an die isothermische Zustandslinie, und hierdurch zugleich (nach § 54) eine Vergrösserung der Mittelpunktdichtigkeit hervorgebracht. Infolge dessen wird die Mittel-

punktsichtigkeit des kleinen Weltkörpers schon verhältnissmässig früh diejenige Grenze erreichen, bei welcher das fernere Wachsen derselben, und damit zugleich (nach § 35, Fig. 16) die Wärme erzeugende Wirkung der Gravitationsarbeit nahezu ganz aufhört.

§ 73. Isentropische Gaskugeln von ungleichen Massen und gleichen Entropiewerthen.

Der adiabatische oder isentropische Gleichgewichtszustand eines vollkommen gasförmigen Weltkörpers entspricht der Bedingungs-gleichung:

$$(653) \quad \frac{T}{\gamma^{k-1}} = E = \frac{T_0}{\gamma_0^{k-1}},$$

in welcher E die Constante der isentropischen Zustandslinie bedeutet. Diese Constante kann aus dem gegebenen Zustande im Mittelpunkte für den im vorigen Paragraphen angenommenen Fall berechnet werden nach der Gleichung:

$$(654) \quad E = \frac{T_0}{\gamma_0^{\frac{2}{3}}}.$$

Indem man diese Gleichung auf die im vorigen Paragraphen miteinander verglichenen vier Weltkörper anwendet, erhält man zunächst für den Zustand, auf welchen die erste von den beiden Tabellen desselben sich bezieht, die Werthe:

$\frac{M}{S} =$	1000	1	1	1
$E =$	14 353 000	143 530	1435,3	14,353

Diese Tabelle zeigt, dass bei gegebener Mittelpunktsichtigkeit die isentropische Constante einen um so grösseren Werth annimmt, je grösser die Masse des Weltkörpers ist.

Für den (der tausendfachen Volumenvergrösserung entsprechenden) Zustand, auf welchen die zweite Tabelle des vorigen Paragraphen sich bezieht, erhält man die Werthe:

$\frac{M}{S} =$	1000	1	1	1
$E =$	143 530 000	1 435 300	14 353	143,53

Die Vergleichung dieser letzteren Tabelle mit der vorigen zeigt, dass bei gegebener Masse die isentropische Constante einen um so grösseren Werth annimmt, je grösser das

Volumen des Weltkörpers ist, dass also bei hinreichender Volumenvergrößerung einer kleinen Masse die isentropische Constante desselben ebenso gross werden kann wie die einer grossen Masse von gegebenem Volumen.

Wenn mit E' die isentropische Constante eines Weltkörpers von der Mittelpunktstemperatur T'_0 und von der Mittelpunktsdichtigkeit γ'_0 bezeichnet wird, so hat (nach Gleichung 654) das Verhältniss der beiden isentropischen Constanten E und E' die Grösse:

$$(655) \quad \frac{E}{E'} = \frac{T'_0}{T_0} \cdot \left(\frac{\gamma'_0}{\gamma_0} \right)^{-\frac{2}{3}}.$$

Wenn ferner die Masse des ersteren Weltkörpers n -mal so gross ist als die Masse des letzteren, und das Volumen des ersteren ε -mal so gross als das Volumen des letzteren, so ist:

$$(656) \quad \frac{\gamma'_0}{\gamma_0} = \frac{n}{\varepsilon}$$

zu setzen, weil die Mittelpunktsdichtigkeiten wie die mittleren Dichtigkeiten sich verhalten, und die mittlere Dichtigkeit dem Quotienten: „Masse dividirt durch Volumen“ gleich ist.

Die Mittelpunktstemperatur ist (nach Gleichung 89) proportional dem Producte Nr oder dem Quotienten: „Masse dividirt durch Halbmesser“, und da die Grösse des letzteren der Cubikwurzel aus dem Volumen proportional ist, so hat das Verhältniss der beiden Mittelpunktstemperaturen die Grösse:

$$(657) \quad \frac{T'_0}{T_0} = \frac{n}{\varepsilon^{\frac{1}{3}}}.$$

Nach Substitution der obigen beiden Ausdrücke erhält man für das Verhältniss der beiden isentropischen Constanten den Werth:

$$(658) \quad \frac{E}{E'} = (n\varepsilon)^{\frac{1}{3}},$$

und für die Bedingung, welche erfüllt sein muss, wenn diese beiden Constanten gleiche Werthe annehmen sollen, die Gleichung:

$$(659) \quad n\varepsilon = 1, \text{ oder: } \varepsilon = \frac{1}{n}.$$

Für ein Gas von der hier vorausgesetzten (dem Werthe $k = \frac{5}{3}$ entsprechenden) Beschaffenheit gilt also der folgende Satz:

Die Volumina zweier isentropischer Gaskugeln von gleicher Entropie verhalten sich umgekehrt wie ihre Massen.

Da man sich die kleinere Masse aus der grösseren durch Theilung der letzteren in n gleiche Theile entstanden denken kann, indem man annimmt, dass jeder von diesen n Theilen ohne Aenderung seiner Entropie (d. h. ohne Wärme-Zuführung oder -Entziehung) allmählich in den Zustand einer isolirt im Raume schwebenden Kugel übergeführt wird, so kann man unter den hier gemachten Voraussetzungen dem obigen Satze auch die folgende Form geben:

Wenn die Masse der Gaskugel in n gleiche Theile zerlegt wird, so nimmt jeder **Theil** ein Volumen an, welches n -mal so gross ist, als das ursprüngliche Volumen des **Ganzen**.

§ 74. Zustandsänderungen der Planeten.

Nach der Kant-Laplace'schen Hypothese würden die Sonne und ihre Planeten in gewissem Sinne als gleichalterige Weltkörper betrachtet werden können, insofern eine jede Planetenmasse vor dem Zeitpunkte, als dieselbe nach obiger Hypothese in Form eines Ringes von der Sonnenmasse sich trennte, an den Zustandsänderungen der letzteren theilgenommen und im Entstehungsmomente dieselbe Entropie erreicht hatte, wie die Sonnenmasse. Wenn also die Voraussetzung zulässig wäre, dass die Sonnenmasse zur Zeit der Trennung die Eigenschaften einer im adiabatischen Gleichgewichtszustande befindlichen idealen Gaskugel besass, und dass der Planetenmasse während des nach der Trennung erfolgenden Ueberganges aus der Ringform in die Kugelform keine Wärme entzogen wurde, so müsste aus dem am Schlusse des vorigen Paragraphen gefundenen Satze gefolgert werden, dass die Planetenmasse nach der Trennung zunächst ein Volumen annahm, welches — dem umgekehrten Massenverhältniss entsprechend — beträchtlich grösser war als das

Volumen, welches die Sonnenmasse in jenem Zeitpunkte besass.* Eine solche Voraussetzung würde jedoch in mehrfacher Hinsicht der Wirklichkeit nur ungenügend entsprechen.

Zunächst ist zu berücksichtigen, dass der Planet aus einem Theile derjenigen Masse entstand, welcher vor der Trennung die Oberflächenschicht der Sonnenmasse bildete. Da nach der Theorie des adiabatischen Gleichgewichtszustandes die mittlere Temperatur der Oberflächenschicht von dem Nullpunkte der absoluten Temperatur nur wenig verschieden sein konnte, und da bei niedriger Temperatur einer geringen Wärmeabgabe schon eine verhältnissmässig grosse Entropieabnahme entspricht, so ist anzunehmen, dass die Planetenmasse während ihres Verweilens in der Ringform und während des nachherigen Ueberganges in die Kugelform eine beträchtliche Entropieabnahme erleiden musste, und dass infolge dessen die neu entstehende Kugel bei weitem nicht dasjenige Volumen erreichen konnte, welches nach dem Gesetze des vorigen Paragraphen sich ergeben würde.

Ausserdem ist zu berücksichtigen, dass zur Zeit der Trennung die Sonnenmasse jedenfalls infolge ihrer Rotationsbewegung eine von der Kugelgestalt weit abweichende sphäroidische Form hatte, und dass in dem sich ablösenden Ringe die Schwerkraft durch die Centrifugalkraft vollständig aufgehoben wurde, wodurch eine beträchtliche Abweichung von der adiabatischen Zustandslinie bedingt werden musste. Während in Bezug auf eine ruhende Gaskugel angenommen werden darf, dass bei sehr grosser Masse derselben die in der Oberflächenschicht entstehenden Condensationsproducte sofort in heissere Regionen herabsinken und gleich nach dem Entstehen sich wieder auflösen, würde in Bezug auf den vorliegenden Fall vielmehr anzunehmen sein, dass die Condensationsproducte vor dem Augenblicke der Trennung schon in dem Ringe sich angehäuft hatten, weil einerseits bei den schon entstandenen Condensationsproducten die Tendenz zum Herabsinken fehlte, und weil andererseits das grössere Emissionsvermögen derselben eine verstärkte Wärmeausstrahlung bedingte, wodurch das Entstehen neuer Condensationsproducte begünstigt wurde.

Hieraus folgt, dass die Ringmasse unmittelbar nach der Trennung schon eine verhältnissmässig grosse Quantität von Condensationsproducten enthalten und demgemäss eine verhältnissmässig geringe Entropie besitzen musste. Dass unter besonders günstigen Umständen — insbesondere bei längerer Dauer des Verweilens in der Ringform — dieses Vorherrschen von Condensationsproducten eine nahezu vollständige Condensation der Ringmasse und einen Uebergang derselben in einen Schwarm von kleinen festen Weltkörpern zur Folge haben konnte, scheinen der Planetoidenring und der Ring des Saturn als Beispiele zu beweisen.

Unmittelbar nach dem Uebergange aus der Ringform in die Kugelform befand sich die Planetenmasse höchst wahrscheinlich in einem Zustande, bei welchem zunächst die am Schlusse des § 72 als „dynamische Contraction“ definirte Art der Zustandsänderung eintreten musste. Bei einem Planeten von sehr kleiner Masse konnte während dieser sehr rasch sich vollziehenden dynamischen Contraction die Mittelpunktsdichtigkeit bereits nahezu ihre obere Grenze erreichen, und die fernere Zustandsänderung erfolgte alsdann nach den Gesetzen der Abkühlung, welche bei der kleinen Masse ebenfalls verhältnissmässig rasch fortschreiten musste.

Wenn dagegen die Masse des Planeten so gross war, dass unmittelbar nach Beendigung der dynamischen Contraction die Mittelpunktsdichtigkeit noch verhältnissmässig weit von ihrer oberen Grenze entfernt war, so musste auf die dynamische Contraction zunächst noch eine Periode der langsamen, mit Wärmeerzeugung und Temperaturzunahme verbundenen, statischen Contraction folgen, und hierbei annäherungsweise das Gesetz des § 69 zur Geltung kommen, nach welchem die Contraction der kleineren Planetenmasse langsamer als die Contraction der grösseren Sonnenmasse — die Contraction der grösseren Jupitermasse rascher als die der kleineren Saturnmasse — erfolgen musste.

Soweit die Kant-Laplace'sche Theorie der Planetenentstehung überhaupt als einwurfsfrei gelten kann, würde auf diese Weise vielleicht zu erklären sein, dass die kleinen Planeten in ihrer Zustandsänderung die Sonne bereits überholt

haben, während die grossen Planeten noch hinter derselben zurückgeblieben sind, insofern die letzteren den gegenwärtigen Dichtigkeitszustand der Sonne noch nicht ganz erreicht haben.

Da jedoch die Entwicklungsdauer der Planeten theilweise von Umständen abhing, welche — wie z. B. die Dauer des Verweilens im Zustande der Ringform — aller Berechnung sich entziehen, so darf ein streng gesetzmässiges Hervortreten des Einflusses der Massengrösse auf die Entwicklungsdauer von vornherein nicht erwartet werden. Dass z. B. der Saturn in seiner Entwicklung von den kleineren Massen des Uranus und des Neptun bereits überholt wurde, könnte vielleicht theilweise von der schützenden Wirkung des Ringes herrühren, welcher einen Theil der von den Planeten ausgehenden Wärmestrahlen wieder zurücksendete und dadurch eine Verminderung der Contractionsgeschwindigkeit desselben verursachte.

§ 75. Hypothesen über den gegenwärtigen Zustand des Jupiters.

Dass der Jupiter die Entwicklungsstufe der dynamischen Contraction bereits in längst vergangener Zeit überschritten haben musste, scheint aus dem gegenwärtigen Zustande der kleineren Masse des Saturns geschlossen werden zu dürfen, insofern der letztere jedenfalls schon seit längerer Zeit im stabilen Gleichgewichtszustande sich befindet und bei diesem Zustande eine Dichtigkeit besitzt, welche nur ungefähr halb so gross ist, als die des Jupiters. Man darf hieraus schliessen, dass seit Beendigung der dynamischen Contraction die Dichtigkeit des Jupiters während der später folgenden langsamen statischen Contraction mindestens bis auf das Doppelte gewachsen ist, wozu jedenfalls ein sehr langer Zeitraum erforderlich war.

Da die Dichtigkeit des Jupiters gegenwärtig nahezu die Dichtigkeit der Sonne erreicht hat, und die Masse desselben nahezu den tausendsten Theil von der Sonnenmasse beträgt, so können für die Beurtheilung der muthmasslichen gegenwärtigen Beschaffenheit der Jupitermasse die in der ersten

Tabelle des § 72 für einen gasförmigen Weltkörper von der Masse $M = S_{/1000}$ angegebenen Zahlenwerthe als vorläufige Anhaltspunkte benutzt werden. Wenn man den Jupiter zunächst als eine ideale Gaskugel betrachtet und annimmt, dass die Masse desselben aus einem Gase besteht, welches die in § 72 vorausgesetzten Eigenschaften besitzt, so würde aus jener Tabelle sich ergeben, dass in der Tiefe $z = r/100$ die Temperatur nahezu 4500 Grad und die Dichtigkeit etwa 5,5 kg beträgt. Nach dem Mittelpunkt hin würde die Temperatur bis auf etwa 600 000 Grad und die Dichtigkeit bis auf etwa 8500 kg zunehmen. Aus Gleichung (634) würde ferner sich ergeben, dass die Oberflächentemperatur des Jupiters etwa den vierzigsten Theil von der Oberflächentemperatur der Sonne beträgt, und nach Gleichung (644) müsste die Wärmeausstrahlung des Jupiters ungefähr den 100 000 000-sten Theil von der Wärmeausstrahlung der Sonne betragen. Wenn also die Lichtausstrahlung der Wärmeausstrahlung proportional vorausgesetzt werden dürfte — was freilich bei so grossem Temperaturunterschiede keineswegs zulässig sein würde —, so müsste der Jupiter, aus einer Entfernung von 100 Millionen Meilen betrachtet, ohne Sonnenbeleuchtung schon heller als ein Fixstern erster Grösse erscheinen. Zugleich würde aus den Untersuchungen des § 66 zu folgern sein, dass der gegenwärtige Zustand des Jupiters, ebenso wie der gegenwärtige Zustand der Sonne, nicht wesentlich verschieden sein kann von demjenigen Zustande, welcher dem Culminationspunkte der Oberflächentemperatur entspricht.

Da jedoch in Wirklichkeit der Stoff, aus welchem die Jupitermasse besteht, die Eigenschaft der Condensirbarkeit besitzt, so wird innerhalb der mit Condensationsproducten erfüllten Oberflächenschicht jedenfalls die Form der Zustandslinie von der in § 72 aus der Voraussetzung des rein gasförmigen Aggregatzustandes abgeleiteten Form beträchtlich abweichen müssen. Wenn man beispielsweise annähme, dass den Werthen $T = 4500$ und $\gamma = 5,5$ ein Zustandspunkt entspricht, welcher gerade in die Grenzlinie des Condensationsgebietes der Temperaturfläche hineinfällt, dass also die Entstehung von Condensationsproducten in derjenigen Schicht

beginnt, welche bei rein gasförmigem Aggregatzustande in einer Tiefe von etwa hundert Meilen unter der Oberfläche liegen würde, so ist anzunehmen, dass die wirkliche Stärke der oberhalb dieser Schicht befindlichen Oberflächenschicht beträchtlich mehr als hundert Meilen betragen muss, weil innerhalb des Condensationsgebietes für die Grösse c_p ein beträchtlich grösserer Werth in Rechnung zu bringen sein würde. Da diese Oberflächenschicht als eine Atmosphäre betrachtet werden kann, so würde aus dem in § 1 gefundenen Satze sich ergeben, dass z. B. dem Werthe $c_p = 3$ (welcher in § 27 für das Condensationsgebiet des Wasserdampfes als Annäherungswerth sich ergab) eine Atmosphärenhöhe entsprechen würde, welche dreimal so gross ist als diejenige Atmosphärenhöhe, welche dem in § 72 angenommenen Werthe $c_p = 1$ entsprach, dass also die wirkliche Tiefe, bis zu welcher das Condensationsgebiet hinab sich erstreckt, etwa dreihundert Meilen betragen würde.

Da die wirklichen Eigenschaften des Stoffes, aus welchem die Jupitermasse besteht, nicht bekannt sind, so kann von einer genaueren numerischen Bestimmung der wirklichen Tiefe des Condensationsgebietes vorläufig nicht die Rede sein. Indessen darf nach obiger Untersuchung in Uebereinstimmung mit den Resultaten directer Beobachtungen als durchaus wahrscheinlich angenommen werden, dass bis zu einer Tiefe von mehreren hundert Meilen unter der Oberfläche des Jupiters noch Condensationsproducte entstehen können, und dass bis zu dieser Tiefe die ganze Oberflächenschicht desselben eine wolkenartige Beschaffenheit besitzt. Auch ist es keineswegs als unwahrscheinlich zu betrachten, dass der Jupiter gegenwärtig eine Mittelpunktstemperatur von einigen hunderttausend Graden erreicht hat.

Infolge des wolkenartigen Aggregatzustandes der Oberflächenschicht wird die wirkliche Intensität der Wärmeausstrahlung höchst wahrscheinlich geringer sein als diejenige, welche dem rein gasförmigen Aggregatzustande der Oberflächenschicht entsprechen würde. Das grössere Emissionsvermögen der Condensationsproducte würde zwar bei gleicher Temperatur eine Verstärkung der Wärmeausstrahlung be-

dingen. Da jedoch die Wolkenhülle eine für Wärmestrahlen nahezu undurchdringliche Decke bildet, welche die tiefer liegenden heisseren Schichten vor directer Ausstrahlung schützt, so wird die Tiefe der ausstrahlenden Oberflächenschicht und demgemäss auch die mittlere Temperatur derselben beträchtlich kleiner sein, als dieselbe bei rein gasförmigem Aggregatzustande sein würde. Infolge dessen kann die Aussendung von leuchtenden Wärmestrahlen nur an solchen Stellen stattfinden, wo die aus dem heissen Inneren aufsteigenden Ströme die Wolkenschicht durchbrechen.

Eine Vergleichung der für die beiden Massengrössen $M = S/1000$ und $M = S$ in der ersten Tabelle des § 72 angegebenen Zahlenwerthes zeigt zugleich, dass in Betreff des Aggregatzustandes der Oberflächenschicht ein bemerkenswerther Unterschied zwischen dem Jupiter und der Sonne stattfindet. Denn bei der in § 72 vorausgesetzten Zustandslinie würde der Temperatur $T = 4452$ Grad in dem Weltkörper von der Masse $M = S/1000$ die Dichtigkeit $\gamma = 5,5$ Kilogramm und die Tiefe $z = r/100$, in dem Weltkörper von der Masse $M = S$ dagegen die Dichtigkeit $\gamma = 0,0055$ Kilogramm und die Tiefe $z = r/10000$ unter der Oberfläche entsprechen. Soweit also die Anwendung der Theorie des adiabatischen Gleichgewichtes auf die Oberflächenschicht der Sonne überhaupt als zulässig betrachtet werden darf, muss angenommen werden, dass die an der Sonnenoberfläche beobachteten Erscheinungen durch etwaige Condensationsprocesse — falls solche überhaupt vorkommen — nur in verschwindend geringem Maasse beeinflusst werden können.

§ 76. Zustandsänderung eines gasförmigen Weltkörpers von sehr grosser Masse und sehr grossem Volumen.

Der in § 69 gefundene Satz, nach welchem die Contractionsgeschwindigkeit annäherungsweise der Massengrösse proportional gesetzt werden darf, verliert seine Gültigkeit nicht nur dann, wenn die Masse des Weltkörpers sehr viel kleiner ist, sondern auch dann, wenn die Masse desselben sehr viel grösser ist als die Sonnenmasse.

Von der Richtigkeit dieser letzteren Behauptung kann

man sich überzeugen, indem man die Gleichungen des § 65 z. B. auf einen Weltkörper anwendet, dessen Masse tausendmal so gross ist als die Sonnenmasse. In Bezug auf die Sonnenmasse selbst würde den Werthen $k = 5/3$ und $r/r_0 = 215$ nach den Gleichungen (621) und (622) der Werth $\sigma = 1400$ Millionen Meter entsprechen als jährliche Abnahme des Halbmessers. Hiernach erhält man für die Grösse u , um welche der Halbmesser pro Secunde abnimmt, oder für die Geschwindigkeit, mit welcher die der Oberflächenschicht angehörnden Massentheile dem Mittelpunkte sich nähern, den Werth:

$$u = \frac{1400\,000\,000}{31\,536\,000} = 44,36 \text{ m.}$$

Nach dem Satze des § 69 würde für einen Weltkörper von der Masse $M = 1000 S$ unter sonst gleichen Umständen die Verhältnisszahl σ/r einen tausendmal so grossen, und die Grösse σ selbst einen zehntausendmal so grossen Werth annehmen. Für den letzteren Weltkörper würde also eine theoretische Contractionsgeschwindigkeit von 443 600 Metern oder von etwa 60 Meilen pro Secunde sich ergeben. Da jedoch bei einem solchen Weltkörper die — nach § 37 aus der Gleichung $u' = \sqrt{2 Ngr}$ zu berechnende — Endgeschwindigkeit eines aus unendlicher Höhe auf die Oberfläche desselben herabfallenden Körpers nur etwa 56 Meilen betragen würde, und die Geschwindigkeit des Herabsinkens eines der Oberflächenschicht angehörnden Massentheilchens unmöglich grösser sein kann als diejenige Endgeschwindigkeit, welche dasselbe bei freiem Falle aus unendlicher Höhe erreicht haben würde, so folgt hieraus, dass die Gleichungen des § 65 für den vorliegenden Fall, sowie überhaupt für Weltkörper von sehr grosser Masse und von sehr grossem Volumen, nicht mehr gültig sind.

Aber auch selbst dann, wenn für die nach § 65 berechnete theoretische Contractionsgeschwindigkeit ein Werth sich ergeben hätte, welcher jenen oberen Grenzwert u' nicht ganz erreichte, so würde doch die Zustandsänderung der Masse $M = 1000 S$ bei dem hier vorausgesetzten grossen Volumen nicht mehr nach den Gesetzen der in § 65 voraus-

gesetzten statischen Contraction erfolgen können — schon allein aus dem Grunde nicht, weil bei so grossen Contractionsgeschwindigkeiten die Annahme nicht mehr zulässig sein würde, dass die ganze Gravitationsarbeit unmittelbar in Wärme umgewandelt wird, wie in § 65 stets vorausgesetzt wurde. Ein beträchtlicher Theil jener Arbeit wird im vorliegenden Falle — anstatt in Wärme — vielmehr zunächst in lebendige Kraft umgewandelt, und infolge dessen wird die Intensität der Wärmeausstrahlung stets geringer sein, als bei jener früheren Untersuchung vorausgesetzt wurde.

Nach § 65 würde die theoretische Contractionsgeschwindigkeit u mit wachsenden Werthen von r beständig zunehmen, und da die Grösse u' , als oberer Grenzwert für die wirkliche Contractionsgeschwindigkeit, mit wachsenden Werthen von r beständig abnimmt, so folgt hieraus mit Nothwendigkeit, dass in einem bestimmten Zeitpunkte und bei einer bestimmten Volumengrösse die wirkliche Contractionsgeschwindigkeit ein Maximum erreichen musste. Dieser Zeitpunkt, welchen man den Culminationspunkt der Contractionsgeschwindigkeit nennen kann, bildet also den Endpunkt einer Periode, in welcher die Contractionsbewegung mit Beschleunigung stattfinden musste, und den Anfangspunkt einer Periode, in welcher die Contractionsbewegung mit Verzögerung stattfindet. Hieraus ergibt sich der folgende Satz:

Solange das Volumen des Weltkörpers eine bestimmte Grenze überschreitet, ist die Contraction stets eine *beschleunigte*.

Die während der beschleunigten Contraction angesammelte lebendige Kraft wird später während der verzögerten Contraction in Wärme umgewandelt. Infolge dessen wird dasjenige Volumen, welchem der Culminationspunkt der Wärmeausstrahlung entspricht, kleiner sein müssen, als aus den Gleichungen des § 65 sich ergeben würde.

Ausser der oben genannten ist noch eine andere Ursache vorhanden, welche bei sehr grossem Volumen unter allen Umständen eine beschleunigte Contraction bedingt, nämlich die bei einem wirklich existirenden Gase stets vor-

aus zu setzende Eigenschaft der Condensirbarkeit. Die Vergleichung der beiden Tabellen des § 72 zeigte, dass bei dem Weltkörper von der Masse $M = S/1\,000\,000$ eine Vergrösserung des Halbmessers auf das Zehnfache schon ausreichte, um einen Zustand herbeizuführen, bei welchem die Entstehung von Condensationsproducten bis zum Mittelpunkte sich erstreckte. Ein Weltkörper von der Masse $M = 1000\,S$ würde allerdings erst bei einer beträchtlich grösseren Zunahme des Halbmessers einen solchen Zustand erreichen. Wie gross aber auch die Masse des Weltkörpers sein möge; immer wird einer bestimmten Volumengrösse desselben ein Zustand entsprechen, bei welchem das Condensationsgebiet bis zum Mittelpunkte desselben sich erstreckt, und bei diesem Zustande wird an die Stelle der statischen stets die mit Beschleunigung verbundene dynamische Contraction treten müssen, wie bereits in § 35 und § 72 nachgewiesen wurde.

Je grösser das Volumen des Weltkörpers ist, um so weniger wird überhaupt von einer bestimmten Form der Zustandslinie die Rede sein können, und um so mehr wird die wirkliche Form der Zustandslinie von den Zufälligkeiten der Entstehungsweise abhängen. Die Zustandsänderung eines Nebelfleckes wird daher nach Gesetzen erfolgen, welche von den für die Fixsterne geltenden wesentlich verschieden sind.

Da die Endgeschwindigkeit des freien Falles aus der dem Anfangsvolumen entsprechenden Fallhöhe stets als oberer Grenzwert für die wirkliche Geschwindigkeit des Sinkens der Oberflächentheile anzusehen ist, so kann man einen unteren Grenzwert für die Dauer jener beschleunigten Contraction aus der Annahme ableiten, dass während der ganzen Dauer dieser Periode das Sinken der Oberflächentheile stets mit der Geschwindigkeit des freien Falles erfolgte.

Die Fallbahn eines aus sehr grosser Höhe a auf die Sonne herabfallenden Körpers kann als eine Ellipse angesehen werden, deren grosse Axe gleich a , und deren kleine Axe gleich Null ist. Zur Berechnung der Falldauer kann daher das dritte Kepler'sche Gesetz benutzt werden, nach welchem die Quadrate der Umlaufzeiten wie die dritten Potenzen der grossen Axen sich verhalten. Da die Erde ein

halbes Jahr gebraucht, um die Hälfte einer Ellipse zu durchlaufen, deren grosse Axe etwa 40 Millionen Meilen beträgt, so wird die Zeit, welche ein anfänglich im Abstände $a =$ vier Billionen Meilen von der Sonne befindlicher Körper gebraucht, um auf die Sonne herab zu fallen:

$$\sqrt{\left(\frac{4 \cdot 10^{12}}{40 \cdot 10^6}\right)^3}$$

halbe Jahre, also etwa 16 Millionen Jahre betragen.

Die Zeit, nach welcher der Abstand des fallenden Körpers bis auf die Grösse des Neptunsbahnhalmessers abgenommen hatte, wird von der oben berechneten Falldauer verhältnissmässig sehr wenig verschieden sein, da der Neptunsbahnhalmmesser nur etwa den 67 000-sten Theil von der ganzen Fallhöhe beträgt, und der letzte Theil der Fallbahn mit sehr grosser Geschwindigkeit durchlaufen wird. Wenn man also annähme, dass der Sonnenhalmmesser anfangs eine Grösse hatte, welche ungefähr mit dem halben Abstände des nächstliegenden Fixsternes übereinstimmte, so würde als Resultat aus den obigen Untersuchungen sich ergeben, dass der Sonnenhalmmesser jedenfalls mehr als 16 Millionen Jahre gebraucht haben musste, um bis auf die Grösse des Neptunsbahnhalmessers oder bis auf irgend eine zwischen dem letzteren und dem Erdbahnhalmmesser liegende Grösse abzunehmen.

Für die ganze Erscheinungsdauer eines Fixsternes von der Masse der Sonne würde man aus den obigen Hypothesen mit Zuziehung der in § 65 und § 70 gefundenen Resultate, als unteren Grenzwert einen Zeitraum von etwa 58 Millionen Jahren erhalten, von denen etwa 16 Millionen Jahre auf die Nebelfleckperiode, vier Millionen Jahre auf die zwischen dem Culminationspunkte der Wärmeausstrahlung und dem Culminationspunkte der Oberflächentemperatur liegende Periode der mit Temperaturzunahme verbundenen statischen Contraction, und etwa 38 Millionen Jahre auf den der Fortdauer des Leuchtens entsprechenden Theil der Abkühlungsperiode zu rechnen sein würden.

**XII. Beiträge zur Kenntniss der vanadinsauren
und phosphorsauren Salze;
von C. Rammelsberg.**

(Aus den Sitzungsber. der k. preuss. Acad. der Wiss. zu Berlin vom
11. Jan. 1882; mitgetheilt vom Hrn. Verf.)

I. Die Vanadate der Alkalimetalle.

Berzelius hat bekanntlich seine Erfahrungen in diesem Gebiet auf die kurze Beschreibung zweier Arten von Salzen beschränkt, nämlich weisser Salze, welche er neutrale nannte und rother, welche er als zweifach saure bezeichnete. Allein mit Ausnahme des Ammoniaksalzes, welches wir heute als AmVO_3 kennen, finden wir blos eine Wasserbestimmung bei seinem zweifach vanadinsauren Kali angeführt, sonst aber keine analytische Untersuchungen, woran ihn wohl die geringe Menge Vanadin gehindert haben mag, mit deren Hülfe er die zahlreichen Versuche in seiner classischen Arbeit über das seltene Element vor zweiundfünfzig Jahren durchzuführen gezwungen war.

Carl v. Hauer theilte in den Jahren 1856, 1859 und 1860 Versuche über die Vanadate von Ammonium und Calcium mit¹⁾, jedoch nicht nach einem bestimmten Plan, und ohne die Krystallformen zu bestimmen, welche Lücke, wenigstens bezüglich der Erdsalze, später von Grailich theilweise ausgefüllt wurde.

Roscoe, welcher den Irrthum, in den Berzelius in Hinsicht auf das Atomgewicht des Vanadins und der Sauerstoffmultipeln seiner Oxyde verfallen war, aufdeckte, hat seine Forschungen nur auf einzelne Vanadate ausgedehnt, während Carnelley die Thalliumsalze untersuchte.

Schon aus diesen Arbeiten ergab sich, dass die Vanadinsäure weit mehr als blos zwei Sättigungsstufen bildet.

Im Jahre 1875 theilte Blomstrand eine grössere Zahl von Formeln mit, welche sich für die Vanadate der Alkalien und der Erden aus einer Untersuchung von Norblad in Upsala ergeben hatten²⁾, allein diese Arbeit ist bis jetzt, wie es scheint, bei uns unbekannt geblieben. Inzwischen hatte ich selbst dieses Gebiet in Angriff genommen, unterstützt durch grössere Mengen von Vanadinsäure, welche ich

1) C. v. Hauer, Journ. f. prakt. Chem. 69. p. 385. 1856; 76. p. 156. 1859; 80. p. 324. 1860.

2) Norblad, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 8. p. 126. 1875.

aus südamerikanischen Erzen (Vanadinit und Descloizit) darstellen liess. Um die von mir erlangten Resultate mit denen Norblad's vergleichen zu können, hatte Prof. Blomstrand in Lund die Güte, mir das Original mitzutheilen¹⁾, und ich habe die wichtigsten Punkte in die nachfolgende Abhandlung aufgenommen.

Meine Untersuchungen beschränken sich auf die Alkalisalze. Die basischen und normalen wurden auf trockenem Wege, die sauren aus jenen durch Einwirkung von Essigsäure oder Salpetersäure dargestellt. Diese gelben, rothen oder orangefarbig sauren Salze werden, wenn man sie durch Erhitzen entwässert, unlöslich, und eben solche unlösliche Salze erhält man, wenn man die Carbonate der Alkalien oder die normalen Vanadate mit einer bestimmten grösseren Menge Vanadinsäure schmilzt, ein Umstand, der zu weiteren Versuchen auffordert.

Zur Trennung des Vanadins vom Kalium, Natrium oder Lithium wurde die Lösung mit essigsaurem Blei und ein wenig Ammoniak gefällt, das Filtrat durch kohlensaures Ammoniak vom Blei befreit und das Alkali als Sulfat bestimmt, während der Bleiniederschlag in Salpetersäure gelöst, das Blei durch Schwefelsäure entfernt und die Vanadinsäure durch Abdampfen und schwaches Glühen erhalten wurde.

Vanadinsaures Ammoniak.

1. Normales Salz. — Von allen Vanadaten das bekannteste, da es wegen seiner Schwerlöslichkeit unter Umständen zur Vanadinbestimmung dient. Berzelius erhielt 77,59, Roscoe 77,75 Proc. V_2O_5 , während die Rechnung für $AmVO_3$ 77,82 Proc. V_2O_5 ergibt.

Norblad führt an, dass man zuweilen deutliche Krystalle erhalte, welche mit denen von KVO_3 isomorph seien, jedoch theilte er keine Messungen mit.

Auch bei grossem Ammoniaküberschuss erhält man kein basischeres Salz in fester Form.

2. Zweifach saures Salz. — Das von Hauer als solches beschriebene Salz ist, wie wir weiterhin sehen werden, siebendrittelfach saures.

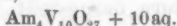
Norblad, welcher zur Darstellung den von Berzelius und von Hauer eingeschlagenen Weg betrat, gibt keine Beschreibung des Salzes, nur eine Analyse, nach welcher er allerdings:



1) Norblad, Bidrag till k nnedomen om Vanadiums Amfidsalter. Upsala Universitets  rskrift 1873.

Vanadin	41,81	4V = 205,6 =	41,99
Ammonium	7,36	2Am = 36 =	7,35
Wasser	15,00	11O = 176	
		4H ₂ O = 72 =	14,70
		<hr/>	489,6

3. Fünfhalfach saures Salz.— Fügt man zur Lösung des normalen nur soviel Essigsäure, dass sie dauernd rothgelb gefärbt ist, so erhält man bei freiwilligem Verdunsten schöne, rothe Krystalle,



	a.	b.	c.		
Vanadin . . .	42,56	42,66	42,87	10V = 514 =	42,81
Ammonium . .	5,88	5,89	5,78	4Am = 72 =	6,02
				27O = 432	
				10H ₂ O = 180 =	15,03
				<hr/>	1198.

Dieses Salz enthält nur 1 Proc. Vanadin mehr als das vorige, bei fast gleicher Wassermenge. Meine Ammoniumbestimmungen erlauben aber nicht, es für identisch mit jenem zu halten. Ueberdies werden wir die gleiche Sättigungsstufe auch bei einem Natronsalze finden.

Die Krystalle gehören dem viergliedrigen System an. Es sind Combinationen des zweiten Prismas *a* mit einem Quadratoktaëder *o*, der Endfläche *c* und zwei Vierflächnern *s* und *t* aus der Endkantenzone von *o*.

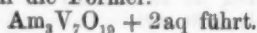
$$o = a:a:c \quad s = a:\frac{1}{2}a:c \quad t = a:\frac{1}{3}a:c \quad a = a:\infty a:\infty c$$

$$c = c:\infty a:\infty a \quad a:c = 1:0,7595.$$

	Berechnet	Beobachtet		Berechnet	Beobachtet
<i>o</i> { 2A = — —		*117° 40'	<i>s</i> { a = 140°	25'	—
2C = 94° 6'		94 30	c = 120	30	—
<i>o</i> { a = 121 10		121 30	<i>o</i> = 160	45	160° 45'
c = 132 57		133 0	t { 2X = 146	4	—
2X = 134 40		—	2Y = 131	14	—
<i>s</i> { 2Y = 115 14		—	2Z = 134	42	—
2Z = 119 0		—	t { a = 151	8	151 5
			<i>o</i> = 150	2	150 0
			<i>s</i> = 169	17.	

Die Vierkantner *s* und *t*, welche immer nur schmale Abstumpfung der Kanten *ao* bilden, sind nur unvollzählig vorhanden, die Krystalle überhaupt durch Vorherrschen einer Fläche *o* und Zurücktreten der *a* unsymmetrisch ausgebildet.

4. Siebendrittelfach saures Salz. — Aus essigsaurer Lösung erhielt ich nur einmal diese Verbindung in Gestalt eines schwerlöslichen, pulverigen gelbrothen Salzes, dessen Analyse auf die Formel:



Weder Norblad noch mir ist die Darstellung eines krystallisirten wasserhaltigen Ammoniumtrivanadats gelungen.

Vanadinsaures Kali.

1. Drittelvanadat. — Durch Zusammenschmelzen von 1 Mol. V_2O_5 und 3 Mol. K_2CO_3 entsteht eine gelblich-weiße krystallinische Masse, welche durch Wasser, wie wir weiterhin sehen werden, in freie Basis und Halbvanadat zer-
setzt wird.

2. Halbvanadat. — Die alkalische Lösung des Drittelvanadats liefert bei starker Concentration undeutliche weiße Krystalle des Salzes. Nach den übereinstimmenden Versuchen von mir und Norblad ist es:

$$K_4V_2O_7 + 3aq.$$

	R.	N.		
Vanadin . . .	24,26	23,19 — 24,04	2V = 102,8	= 24,20
Kalium . . .	36,35	36,56	4K = 156	= 36,72
Wasser . . .	—	12,62 — 13,75	7O = 112	
			3HO = 54	= 12,71
				<hr/> 424,8

Norblad dampfte eine Lösung von KVO_3 mit HKO stark ein, und erhielt das Salz in gut ausgebildeten, jedoch zerfließlichen, angeblich zwei- und eingliedrigen Krystallen der Combination *o*, *o'*, *a*, *b*. Messungen fehlen. Ueber Schwefelsäure verlieren sie 1 Mol., bei 100° 2 Mol. und beim Schmelzen alles Wasser.

3. Vierfüntelvanadat. — Setzt man der Mutterlauge des vorigen soviel Essigsäure hinzu, dass die entstehende Färbung nach längerem Erwärmen wieder verschwindet, so setzen sich beim Verdunsten weiße, kugelig gruppirte feine Krystalle ab, welche der Analyse nach:

$$K_{10}V_8O_{25} + 7aq \text{ sind.}$$

	a.	b.		
Vanadin . .	30,97	30,95	8V = 411,2	= 30,97
Kalium . .	29,62	29,64	10K = 390	= 29,38
			25O = 400	
			7H ₂ O = 126	= 9,43
				<hr/> 1327,2

4. Normales Salz. — Durch Schmelzen gleicher Moleküle V_2O_5 und K_2CO_3 entsteht eine weiße, krystallinische Masse, deren Lösung undeutliche Krystalle von:

$$KVO_3 + 7aq \text{ gab.}$$

Vanadin . . .	19,57	V = 51,4	= 19,44
		K = 39	= 14,75
		3O = 48	
		7H ₂ O = 126	= 47,66
			<hr/> 264,4

Norblad erhielt durch Auflösen von Vanadinsäure in Kalilauge, Neutralisiren mit Essigsäure und Eindampfen mikroskopische, farblose, linsenförmige Krystalle von KVO_3 .

	a.	b.	c.	
Vanadin . .	36,28	37,07	36,88	V = 51,4 = 37,14
Kalium . .	—	—	28,43	K = 39 = 28,18
				30 = 48
				138,4

Ausserdem beschreibt Norblad zwei Hydrate. Das eine bildete sich beim Kochen einer Lösung von Ammoniumdivanadat mit Kalilauge und erscheint in feinen, seidenglänzenden, kugelig gruppirten Nadeln, welche bei 110° ihren Wassergehalt verlieren. Die Analyse ergab $KVO_3 + aq$.

	a.	b.	
Vanadin . .	32,87	32,22	V = 51,4 = 32,86
Kalium . .	25,23	25,52	K = 39 = 24,94
Wasser . .	11,68	11,66	30 = 48
			H ₂ O = 18 = 11,51
			156,4

5. Anderthalbfach saures Salz. — Nur einmal habe ich diese Sättigungsstufe erhalten, als zu einer Lösung von KVO_3 Essigsäure gesetzt wurde. Es bildete sich ein braunrother krystallinischer Niederschlag, welcher in reinem Wasser schwer löslich war.

Die Analyse führt zu $K_4V_6O_{17} + 2aq$.

Vanadin . . .	39,48	6V = 308,4 = 39,93
Kalium . . .	21,42	4K = 156 = 20,20
Wasser . . .	4,60	17O = 272
		2H ₂ O = 36 = 4,66
		772,4

6. Zweifach saures Salz. — Es bildet sich vorzugsweise leicht und scheidet sich in Form schöner, goldglänzender Blätter oder Schuppen ab, wenn eine warme Lösung von normalem Salz mit Essigsäure oder Salpetersäure versetzt wird und erkaltet. Beim Erhitzen verliert es Wasser und schmilzt zu einer rothbraunen Masse.

Auch Norblad beschreibt dieses Salz und sagt, es bilde rhombische Prismen mit den Hexaidflächen *a* und *c*, es verliere das Wasser bei 200° C. und das vorher geschmolzene sei fast unlöslich in Wasser. Es ist $K_2V_4O_{11} + 4aq$.

	R.		N.		
	a.	b.	a.	b.	
Vanadin	38,31	38,55	38,00	38,03	4V = 205,6 = 38,67
Kalium	14,85	—	16,35	—	2K = 78 = 14,67
Wasser	14,77	—	13,78	13,66	11O = 176
					4H ₂ O = 72 = 13,55
					531,6

Ein äusserlich ganz ähnliches und auf ähnliche Art dargestelltes Salz hält Norblad für ein anderes Hydrat, nämlich $2K_2V_2O_{11} + 7aq$. Er fand in demselben 38,96 V, 15,43 K und 12,06 H_2O , es dürfte indessen mit dem vorigen identisch sein.

Nach der Beschreibung, welche Berzelius von dem Divanadat gibt, möchte man gleichfalls an das Hydrat mit 4aq denken, obwohl er den Wassergehalt nur 10,42 Proc. angibt, was allerdings 3aq (10,53 berechnet) entspricht.

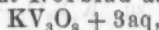
7. Dreifach saures Salz. — Die stark gefärbte Mutterlauge des vorigen gab beim Erhitzen eine gelbe pulverige Ausscheidung, während die Flüssigkeit sich entfärbte. Jene ist:



Dieses höchst schwer lösliche Salz wurde auch bei Norblad's Versuchen unter gleichen Erscheinungen erhalten.

	R.		N.		
	a.		b.		
Vanadin	48,45	48,02	47,57	3V = 154,2	= 48,01
Kalium	11,54	11,58	12,89	K = 39	= 12,14
				8O = 128	
				321,2	

Ausserdem erwähnt Norblad auch des Hydrates:

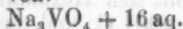


welches sich aus der sauren Flüssigkeit als krystallinisches, braunes, in Wasser unlösliches Pulver abgeschieden hatte.

	a.		b.		
Vanadin	40,51	40,84	3V = 154,2	= 41,10	
Kalium	10,35	—	K = 39	= 10,39	
Wasser	14,81	14,88	8O = 128		
			3H ₂ O = 54	= 14,39	
			375,2		

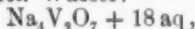
Vanadinsaures Natron.

1. Drittelvanadat. — Direct dargestellt, bildet Na_3VO_4 eine weisse krystallinische Masse. Roscoe erhielt aus ihrer Lösung feine Nadeln von:



2. Halbvanadat. — Die Drittelvanadate von Kalium und Natrium verhalten sich gegen Wasser ganz gleich; sie werden in Halbvanadat und freie Basis zersetzt, wie Roscoe dies beim Natronsalz zuerst beobachtete.

Die farblosen, durchsichtigen Krystalle des Halbvanadates enthalten 18 Mol. Wasser:



welche Formel bereits Roscoe aufstellte, und die auch aus meinen und Norblad's Versuchen folgt.

	R.	N.	
		a.	b.
Vanadin . . .	15,72	16,15	—
Natrium . . .	—	14,77	14,68
Wasser . . .	51,36	51,59	51,86
			2V = 102,8 = 16,30
			4Na = 92 = 14,59
			7O = 112
			18H ₂ O = 324 = 51,36
			630,8

Die Krystalle gehören dem sechsgliedrigen System an. Es sind Combinationen zweier Dihexaëder, des ersten Prismas und der Endfläche.

$$d = a : a : \infty a : c \quad p = a : a : \infty a : \infty c$$

$$d^2 = a : a : \infty a : 2c \quad c = c : \infty a : \infty a : \infty a$$

$$a : c = 1 : 0,962.$$

	Berechnet	Beobachtet	Berechnet	Beobachtet
d	$2A = 136^\circ 22'$	—	$c : d =$	—
	$2C = 96 \quad 0$	$96^\circ 30'$	$d^2 = 114^\circ 22'$	$114-115^\circ$
d^2	$2A = 125 \quad 44$	—	$p : d = 138 \quad 0$	—
	$2C = 131 \quad 36$	—	$d^2 = 153 \quad 48$	156 ungef.

Sie bilden sehr dünne Tafeln nach c , an deren Rändern die übrigen Flächen erscheinen, welche etwas matt sind. Da die Krystalle an der Luft verwittern, so sind genaue Messungen nicht möglich.

Sie sind optisch einaxig und geben das Interferenzbild solcher Krystalle sehr schön.

Hiernach ist Norblad's Angabe, sie seien zwei- und eingliedrig, zu berichtigen.

3. Normales Salz. — In Ermangelung eigener Versuche bemerke ich blos, dass NaVO₃ von Roscoe sowohl, wie von Norblad dargestellt wurde. Letzterer sättigte die Lösung des Halbvanadats mit Kohlensäure, dampfte ab und zog das Natroncarbonat durch Wasser aus, löste den Rest in heissem Wasser und erhielt durch langsames Verdampfen in der Wärme mikroskopische Krystalle. Auch aus dem Divanadat und Natronlauge stellte er das Salz dar. Er fand:

	a.	b.	
Vanadin . . .	39,19	38,94	V = 51,4 = 42,00
Natrium . . .	19,53	—	Na = 23 = 18,79
			3O = 48
			122,4

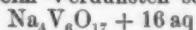
Die Vanadinbestimmungen können mithin nicht richtig sein.

Auch ein Hydrat NaVO₃ + 2aq hat Norblad beim Verdunsten der Lösung über Schwefelsäure in warzenförmig gruppirten Prismen erhalten. Nach dem Schmelzen,

wobei es ein Aufglühen wie die Säure selbst zeigt, löst es sich, obwohl langsam, in Wasser.

	a.	b.	
Vanadin . . .	32,34	32,49	V = 51,4 = 32,45
Natrium . . .	15,12	14,84	Na = 23 = 14,52
Wasser . . .	22,03	22,11	3O = 48
			2H ₂ O = 36 = 22,73
			158,4

4. Anderthalbfach saures Salz. — Fügt man zur Lösung des Halbvanadates Essigsäure bis zur intensiven Färbung, so schießen beim Verdunsten schöne rothe Krystalle an, welche:



sind.

	a.	b.	
Vanadin . . .	32,46	32,06	6V = 308,4 = 32,11
Natrium . . .	9,19	9,49	4Na = 92 = 9,58
			17O = 272
			16H ₂ O = 288 = 30,00
			960,4

Die Krystalle gehören dem eingliedrigen System an. Es sind eingliedrige Dodekaide, gebildet aus den Flächen:

$$p = a:b:c \propto c \quad q = b:c:a \quad r = a:c:b$$

$$p' = a'b':c \propto c \quad q' = b':c:a \quad r' = a':c:b,$$

zu denen sich die Endfläche $c = c \propto a \propto b$ und die Fläche $q'/2 = 2b':c \propto a$ gesellen. Sie sind mitunter tafelförmig nach c , und gewöhnlich ist die Zone c, r, r' die herrschende, während p und p' nur als Abstumpfung der Ecken erscheinen.

Hr Websky hat die Güte gehabt, die Krystalle zu messen und zu berechnen, und ich füge einige eigene minder genaue Messungen hinzu.

$$a:b:c = 0,9189:1:1,025$$

$$A = 83^\circ 44' \quad \alpha = 83^\circ 52'$$

$$B = 91 \ 49 \quad \beta = 91 \ 19$$

$$C = 94 \ 41 \quad \gamma = 94 \ 31.$$

Berechnet

Beobachtet

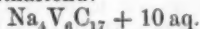
	W.	R.
$p:p' = 94^\circ 34'$	—	$94^\circ 10'$
$q:q' = 88 \ 24,5$	—	—
$c:q = —$	$* 137^\circ 25,5'$	$137 \ 30$
$q = —$	$* 133 \ 31$	—
$q':\frac{q}{2} = 150 \ 28$	—	—
$r:r' = 96 \ 6$	—	—
$c:r = —$	$* 180 \ 57$	$180 \ 40$
$r' = —$	$* 132 \ 57$	$133 \ 0$
$c:p = 93 \ 3$	$92 \ 47$	—
$p' = 84 \ 38$	$84 \ 57$	—
$p':q = 123 \ 3$	$123 \ 4$	$123 \ 20$

Berechnet	Beobachtet	
	W.	R.
$p:q = 118^{\circ} 3'$	$118^{\circ} 13'$	$118^{\circ} 20'$
$r = 120 42$	$120 53$	$120 45$
$p:r = 128 9,5$	$128 8$	—
$q:r = 116 16$	—	$116 20$
$q:r =$ —	$* 113 47,5$	—

Sie verwittern an der Luft und zerfallen zu einem hel-
leren Pulver.

Das wasserfreie Salz ist nach dem Schmelzen braun-
schwarz und löst sich weder in Wasser, noch in Säure oder
Ammoniak auf.

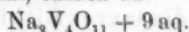
Norblad erhielt bei der Darstellung des Divanadates
mehrmals Krystalle derselben Sättigungsstufe, jedoch nur
10 Mol. Wasser¹⁾ enthaltend:



	a.	b.	
Vanadin . . .	35,70	35,81	$6\text{V} = 308,4 = 36,18$
Natrium . . .	—	10,73	$4\text{Na} = 92 = 10,80$
Wasser . . .	20,80	20,76	$17\text{O} = 272 =$
			$10\text{H}_2\text{O} = 180 = 21,12$
			<hr/> 852,4

5. Zweifach saures Salz. — Bei meinen Versuchen
hat es sich niemals gezeigt, jedoch wird es von Hauer und
von Norblad beschrieben. Ersterer sagt, es sei leicht löslich
und bilde grosse Krystalle, deren Form er indess nicht be-
stimmt hat. Schon Berzelius führt an, das zweifach vana-
dinsaure Natron bilde grosse orangerothe Krystalle, welche
an der Luft verwittern, allein diese Angaben passen ebenso
gut auf das anderthalbfach saure Salz.

Hauer's Analyse und zwei Wasserbestimmungen Nor-
blad's, welcher den bekannten(?) Eigenschaften des Salzes
nichts hinzuzufügen hat, führen zu:



	H.	N.		
		a.	b.	
Vanadin . . .	34,63	—	—	$4\text{V} = 205,6 = 34,87$
Natrium . . .	7,50	—	—	$2\text{Na} = 46 = 7,80$
Wasser . . .	27,72	27,73	27,96	$11\text{O} = 176 =$
				$9\text{H}_2\text{O} = 162 = 27,48$
				<hr/> 559,6

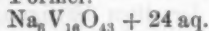
6. Fünfhalfbach saures Salz. — Wird eine con-
centrirte warme Lösung des Halbvanadates mit einem starken
Ueberschuss von Essigsäure versetzt, so bildet sich eine

1) Im schwedischen Original ist die Formel stets unrichtig, mit $9\text{H}_2\text{O}$,
angegeben.

braunrothe, deutlich krystallinische Fällung eines in Wasser kaum löslichen Salzes $2\text{Na}_4\text{V}_{10}\text{O}_{27} + 7\text{aq.}$

Vanadin . . .	46,73	10V = 514 =	46,68
Natrium . . .	8,17	4Na = 92 =	8,35
Wasser . . .	5,75	27O = 432	—
		3,5H ₂ O = 65 =	5,72
		1101	

7. Achtdrittelfach saures Salz. — Ich selbst habe kein saureres Natronsalz darzustellen vermocht als das vorige. Norblad beschreibt als Trivanadat mit 4,5 Mol. Wasser ein in jeder Hinsicht ähnliches; allein seine Analysen thun dar, dass darin Na:V nicht = 1:3, sondern = 1:2 $\frac{2}{3}$ ist. Es entspricht ihnen die Formel:



	a.	b.	
Vanadin . . .	39,88	39,42	16V = 822,4 = 39,53
Natrium . . .	6,63	6,70	6Na = 138 = 6,63
Wasser . . .	—	20,47	43O = 688 —
			24H ₂ O = 432 = 20,77
			2060,4

Vanadinsaures Lithion.

Berzelius sagt, er habe zwei leichtlösliche Salze erhalten, das neutrale, welches farblos sei und in strahligen Krystallgruppen anschiesse, und das zweifach saure, welches grosse orangerothe, an der Luft verwitternde Krystalle bilde. Die Zusammensetzung dieser Salze scheint Berzelius nicht untersucht zu haben.

Ich werde nun die Lithionvanadate beschreiben, welche ich erhalten habe, und bemerke zunächst, dass die Darstellung der basischeren durch Schmelzen von Vanadinsäure mit kohlensaurem Lithion besser geschieht, wenn man statt dieses das salpetersaure Salz verwendet.

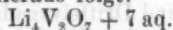
1. Drittel vanadinsaures Lithion. — Beim Erhitzen von 1 Mol. Vanadinsäure mit 3 Mol. Lithioncarbonat tritt auch in der Glühhitze keine Schmelzung ein. Das gelbe Pulver ist in Wasser unlöslich. (1.)

Auch beim Schmelzen der Säure mit weniger als 6 Mol. Lithionnitrat bildet sich eine gewisse Menge dieses basischsten Salzes, welches beim Auskochen mit Wasser ungelöst bleibt. (2.)

Zur Analyse wurden die Proben in verdünnter Salpetersäure gelöst.

	1.	2.	Li ₃ VO ₄
Vanadin . . .	37,81	37,63	V = 51,4 = 37,61
Lithium . . .	15,10	15,01	3Li = 21,0 = 15,39
Wasser . . .	0,50	0,97	4O = 64,0
			136,4

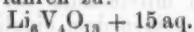
2. Halbvandinsäures Lithion. — Die Schmelze von 1 Mol. Vandinsäure und 4 Mol. Lithionnitrat liefert eine Lösung, aus welcher sich nach freiwilligem Verdunsten bis zum anfangenden Dickflüssigwerden weisse Krystallmassen von undeutlicher Form abscheiden. 1,569 gaben 0,893 V_2O_5 und 1,174 Li_2SO_4 . Hieraus folgt:



Vanadin	82,04	2V = 102,8 = 32,66
Lithium	9,52	4Li = 28,0 = 8,90
		7O = 112
		4H ₂ O = 72 = 22,87
		<hr/> 314,8

3. Zweidrittel vandinsäures Lithion. — Aus der Lösung des Drittelvanadates in möglichst wenig Salpetersäure erhielt ich weisse feinstrahlige Krystallgruppen, welche sich in Wasser nicht ganz leicht lösen.

Die Analysen beziehen sich auf Proben von verschiedener Darstellung und führen zu:



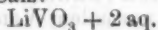
	1.	2.	
Vanadin	28,63	27,84	4V = 204,8 = 28,26
Lithium	5,69	5,82	6Li = 42 = 5,80
			13O = 208
			15H ₂ O = 270 = 37,25
			<hr/> 724,8

4. Einfach vandinsäures Lithion. — Die Schmelze von 1 Mol. Säure und 1 Mol. Lithioncarbonat löst sich in Wasser und liefert im Exsiccator eine gelblichweisse krystallinische Salzmasse. In Wasser ziemlich leicht löslich.

a) 2,68 verloren beim Erhitzen 0,716 und schmolzen zu weisser krystallinischer Masse.

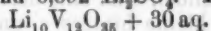
b) 1,399 lieferten 0,895 V_2O_5 und 0,606 Li_2SO_4 .

Hiernach ist das Salz:



Vanadin	36,00	V = 51,4 = 36,10
Lithium	5,51	Li = 7 = 4,92
Wasser	26,72	3O = 48
		2H ₂ O = 36 = 25,28
		<hr/> 142,4

5. Sechsfünftel vandinsäures Lithion. — Eine mit wenig Essigsäure versetzte rothe Lösung des vorigen lieferte erst bei sehr starker Concentration durchsichtige rothe Krystalle, welche sich, weil sie rasch verwitterten, nicht genauer bestimmen liessen. Dieses Salz ist sehr leicht löslich. 2,89 gaben 1,785 V_2O_5 und 0,892 Li_2SO_4 . Hiernach ist es:



Vanadin	34,73	12V =	616,8 = 34,52
Lithium	3,93	10Li =	70 = 3,92
		35O =	560
		30H ₂ O =	540
			<hr/> 1786,8

6. Vierdrittel vanadinsaures Lithion. — Aus Lösungen von normalem und Drittelvanadat in verdünnter Essigsäure wurden kleine rothe durchsichtige Krystalle eines ziemlich leichtlöslichen Salzes erhalten, welches der Analyse zufolge:



ist. Denn 1,616 gaben 1,136 V₂O₅ und 0,524 Li₂SO₄

Vanadin	39,53	8V =	411,2 = 39,65
Lithium	4,12	6Li =	42 = 4,05
		23O =	868
		12H ₂ O =	216 = 20,82
			<hr/> 1037,2

Die Form der Krystalle ist wegen ihrer geringen Grösse, und weil sie vielfach miteinander verwachsen sind, schwer zu bestimmen. Sie scheinen dem eingliedrigen System anzugehören und bilden ein vollständiges Dodekaid mit den Hexaflächen a .

$$\begin{array}{lll} p = a : b : \infty c & q = b : c : \infty a & r = a : c : \infty b \\ p' = a : b' : \infty c & q' = b' : c : \infty a & r' = a' : c : \infty b. \end{array}$$

Nach p , a , p' sind sie prismatisch verlängert. Approximative Messungen ergaben:

$p : p' = 130^\circ 30'$	$r : r' = 131^\circ 40'$	$p : r = 105^\circ 0'$
$a = 107 \ 30$	$p : q = 128 \ 6$	$q : r = 130 \ 0$
$p' : a = 121 \ 50$	$p : q' = 121 \ 30$	$q' : r = 132 \ 0$
$a : r = 123 \ 30$	$p' : q = 131 \ 40$	$q : a = 99 \ 45$
$r' = 105 \ 15$		

7. Anderthalbfach vanadinsaures Lithion. — Der farblosen Lösung von normalem Vanadat wurde etwas Salpetersäure hinzugefügt; die rothe Flüssigkeit gab beim Verdunsten das Salz in rothen Krystallen. Es ist: $\text{Li}_4\text{V}_6\text{O}_{17} + 15 \text{ aq.}$

Aus 1,988 wurden 1,258 V₂O₅ und 0,477 Li₂SO₄ erhalten.

Vanadin	35,58	6V =	308,4 = 35,11
Lithium	3,05	4Li =	28 = 3,19
		17O =	272
		15H ₂ O =	270
			<hr/> 878,4

Die Krystalle erscheinen als Prismen p , deren scharfe Kante durch a abgestumpft ist. Die Flächen der Endigung, meist schlecht ausgebildet, sind eine herrschende schiefe Endfläche c , eine sehr kleine hintere r' und zwei schmale Ab-

stumpfungen der scharfen Kanten *pc*. Da die Flächen ihren Glanz sehr bald einbüßen, lassen sich die Winkel nur annähernd messen. Danach scheinen die Krystalle eingliedrig zu sein.

Beobachtet	Beobachtet	Beobachtet
$p:p' = 80^\circ$	$a:c = 107^\circ$	$c:o' = 131^\circ$
$a = 130$	$r' = 120\frac{3}{4}$	$o:p' = 135$
$c:p = 119$	$c:r' = 134$	$o':p = 110\frac{1}{2}$
$p' = 94$	$c:o = 129$	

Bei einem gleichen Versuch wurden kleine rothe Krystalle gewonnen, dasselbe Salz, jedoch mit nur 11 Mol. Wasser:

Vanadin	37,76	6V = 308,4 = 38,24
Lithium	3,66	4Li = 28 = 3,47
		17O = 272
		11H ₂ O = 198
		<hr/> 806,4

Ferner ist hervorzuheben, dass sich aus einer essigsauren Lösung des normalen Salzes ein braunrothes Salz absetzte, welches nur 3 Mol. Wasser enthielt.

0,662 = 0,545 V ₂ O ₅ und 0,230 Li ₂ SO ₄		
Vanadin	46,30	6V = 308,4 = 46,56
Lithium	4,42	4Li = 28 = 4,23
		17O = 272
		3H ₂ O = 54 = 8,15
		<hr/> 662,4

Bei 100° verliert das Salz 1 Mol. Wasser = 2,71 (gefunden 2,87) Proc.

8. Fünfdrittelfach vanadinsaures Lithion.— Beim Erhitzen der Mutterlauge von Li₆V₈O₂₃ + 12 aq auf dem Wasserbade schied sich ein körniges orangerotes Salz in reichlicher Menge ab, welches in kaltem Wasser sehr schwer löslich ist und sich als Li₃V₅O₁₄ + 7 aq zu erkennen gab.

1,375 = 1,007 V ₂ O ₅ und 0,354 Li ₂ SO ₄		
Vanadin	41,19	5V = 257 = 40,92
Lithium	3,28	3Li = 21 = 3,34
		14O = 224
		7H ₂ O = 126 = 20,07
		<hr/> 628

Als zweifach saures Salz, dessen Darstellung mir nie gelang, beschreibt Norblad ein aus essigsaurer Lösung beim Abdampfen bis zur Syrupsconsistenz erhaltenes orangerotes Krystallpulver, welches beim Umkrystallisiren grössere Krystalle bildet, über deren Form er jedoch nichts mittheilt. Sie verwittern schnell. Dies ist jedoch keinesweges ein Divanadat, sondern das von mir beschriebene Fünfdrittelfach vanadat mit 12 Mol. Wasser: Li₃V₅O₁₄ + 12 aq.

	a.	b.	
Vanadin	36,36	36,29	5V = 257 = 35,80
Lithium	2,90	3,06	3Li = 21 = 2,92
Wasser	29,12	29,11	14O = 224
			12H ₂ O = 216 = 30,08
			718

Kaum eine andere Säure bietet so zahlreiche Sättigungsstufen in ihren Salzen dar, wie die Vanadinsäure, denn es sind deren nicht weniger als achtzehn bekannt, obwohl einige wenige noch zweifelhaft sein dürften. In dieser Hinsicht steht sie der Molybdänsäure und der Wolframsäure nahe. Wenn die von Hauer und Gerland beschriebenen Körper nicht ein Hydrat des Anhydrids, $V_2O_5 + H_2O$, sondern wirklich Vanadinsäure sind, so ist dieselbe, HVO_3 , entsprechend der Metaphosphorsäure.

Allein mit den Phosphaten lassen sich die Vanadate direct nicht vergleichen, wengleich die $R''_3P_2O_8$ und die $R''_3V_2O_8$, gleichwie die $R''_4V_2O_9$ und die $R''_4P_2O_9$ isomorph sind. Denn es fehlt das Analogon der Phosphorsäure, und die Salze R'_3VO_3 von Kalium und Natrium zersetzen sich durch Wasser nicht in freie Basis und HR'_2VO_4 , sondern es resultirt ein minder basisches Salz, welches kein chemisch gebundenes Wasser enthält und also nicht einem Phosphat, sondern einem Pyrophosphat analog zusammengesetzt ist. Ferner ist die grosse Zahl saurer Vanadate charakteristisch für die Säure und entfernt sie weit von der Phosphorsäure.

Um eine bestimmte Nomenclatur zu ermöglichen, ist in der vorliegenden Arbeit die Sättigungsstufe $R'VO_3 = R''V_2O_6$ als die normale oder einfache bezeichnet worden.

Als selbständig glaube ich bloß folgende Sättigungsstufen betrachten zu dürfen:

Basische	$R'_6V_2O_9 = R''_4V_2O_9 =$	Viertel-V.
	$R'_3VO_4 = R''_3V_2O_6 =$	Drittel-V.
	$R'_4V_2O_7 = R''_3V_2O_7 =$	Halb-V.
	$R'VO_3 = R''V_2O_6 =$	Normale V.
Saure	$R'_3V_4O_{11} = R''V_4O_{11} =$	Zweifach-V.
	$R'_2V_3O_8 = R''V_3O_8 =$	Dreifach-V.

Alle übrigen sauren Salze erscheinen dann als Verbindungen theils von normalen und zweifach sauren, theils als solche von zweifach und dreifach sauren, gleichwie dies für abnorm zusammengesetzte Molybdate, Wolframate, Silicate u. s. w. angenommen werden kann.

II. Ueber vanadinsäures Vanadinoxid.

Bekanntlich hat Berzelius schon Verbindungen gleichen Namens beschrieben, welche jedoch noch nicht näher untersucht sind.

Beim Glühen einer schwarzen oxydhaltigen Vanadinsäure mit kohlenisaurem Lithion blieb beim Lösen in Wasser ein schwarzer Rückstand, aus mikroskopischen Krystallen bestehend, der nur eine Spur Lithium enthielt.

Die Substanz löst sich in verdünnter Schwefelsäure oder in Salpetersäure mit blaugrüner Farbe und die Lösung gibt mit Ammoniak einen schwarzen Niederschlag und ein farbloses Filtrat.

0,687 gaben 0,711 $V_2O_5 = 103,5 \text{ Proc.} = 58,20 \text{ V.}$

0,57 in schwefelsaurer Lösung ergaben mit übermangansaurem Kali 0,0244 O = 4,28 Proc.

Mithin ist die Verbindung:

	$V_4O_9 = V_2O_5 + 2VO_3$	
Vanadin . . .	58,20	$4V = 205,6 = 58,81$
Sauerstoff . .	41,32	$9O = 144 = 41,19$
	99,52	349,6 100

III. Ueber die Pyrophosphate des Natrons.

I. Normales. In Betreff dieses wohlbekannten Salzes, $Na_4P_2O_7 + 10aq$, sei nur bemerkt, dass seine Krystalle mitunter ein früher nicht beobachtetes vorderes Angitpaar $a:b:\frac{1}{2}c$ aufweisen, und dass sie theils nach c und dem Flächenpaar q , theils nach der Verticalzone oder den Flächen c , r , r' prismatisch sind, letzteres namentlich dann, wenn sie aus Mutterlaugen des folgenden, die freie Essigsäure enthalten, anschiessen.

II. Saures. Graham zeigte, dass saures phosphorsaures Natron, H_2NaPO_4 , durch passendes Erhitzen sich in das Pyrophosphat $H_2Na_2P_2O_7$ verwandelt. Er führt dann nur noch an, es sei sehr löslich und reagire sauer.

In seiner Abhandlung über die pyrophosphorsauren Salze¹⁾ beschreibt Schwarzenberg die Darstellung dieses Salzes durch Auflösen des normalen in Essigsäure und Zusatz von Alkohol. Der krystallinische Niederschlag ist nach ihm $H_2Na_2P_2O_7$:

	Berechnet	Gefunden
2Na =	46 = 20,72	20,40
2P =	62 = 27,93	27,57
2H =	2 = 8,11	8,43
7O =	112	
	222	

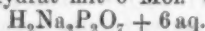
Ich versetzte die Lösung von normalem Pyrophosphat in der Wärme mit Essigsäure und erhielt dadurch das Salz beim Abkühlen in sehr ausgezeichneten Krystallen. Seine Zusammensetzung ergeben folgende Analysen:

1) Schwarzenberg, Lieb. Ann. 65. p. 133. 1848.

1. 2,134 verloren beim Glühen 0,804 Wasser.
2. 2,442 verloren 0,92. Der Rest, mit kohlensaurem Natron geschmolzen, lieferte 1,684 $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$.
3. 2,925 verloren 1,117 und gaben 2,0 $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$.

	Gefunden		
	1.	2.	3.
Phosphor	—	19,22	19,09
Wasser	37,68	37,67	38,19

Es ist mithin ein Hydrat mit 6 Mol. Wasser:



$$\begin{array}{rcl} 2\text{Na} & = & 46 = 13,94 \\ 2\text{P} & = & 62 = 18,60 \\ 7\text{O} & = & 112 \\ 2\text{H} & = & 2 = 5,46\text{H}_2\text{O} \quad \left. \vphantom{\begin{array}{l} 2\text{H} \\ 6\text{aq} \end{array}} \right\} 38,18 \\ 6\text{aq} & = & 108 = 32,72 \text{ aq} \end{array}$$

330

Die Krystalle verwittern an der Luft sehr bald. Ueber Schwefelsäure verlieren sie sämtliches Krystallwasser, denn eine Probe hatte hierbei 31,66 Proc. verloren und gab dann beim Schmelzen noch 6,37 ab. Das Metaphosphat bildet ein klares Glas (Hexametaphosphat).

Die Krystalle, oft von ziemlicher Grösse, farblos und durchsichtig, gehören dem zweigliedrigen System an und sind Combinationen von:

$$\begin{array}{lll} o = a:b:c & q = b:c:\infty a & c = c:\infty a:\infty b \\ \frac{o}{3} = a:b:\frac{1}{3}c & b = b:\infty a:\infty c & a:b:c = 0,492:1:1,647 \end{array}$$

	Berechnet	Beobachtet	Berechnet	Beobachtet
$o \left\{ \begin{array}{l} 2A = \\ 2B = 59^\circ 50' \\ 2C = \end{array} \right.$		$\begin{array}{l} *129^\circ 30' \\ 59 \quad 23 \\ *150 \quad 0 \end{array}$	$\begin{array}{l} q:c = 121^\circ 16' \\ o:b = 115 \quad 15 \\ c = 105 \quad 0 \end{array}$	$\begin{array}{l} 121^\circ 25' \\ 115 \quad 15 \\ 105 \quad 0 \end{array}$
$\frac{o}{3} \left\{ \begin{array}{l} 2A = 139 \quad 46 \\ 2B = 91 \quad 16 \\ 2C = 102 \quad 24 \end{array} \right.$		$\begin{array}{l} 139 \quad 30 \\ \\ \end{array}$	$\frac{o}{3} \left\{ \begin{array}{l} q = 119 \quad 55 \\ b = 110 \quad 7 \\ c = 128 \quad 48 \end{array} \right.$	$\begin{array}{l} 120 \quad 0 \\ \\ 128 \quad 35 \end{array}$
$q:q = 62 \quad 32$		62 35	$o = 156 \quad 12$	156 15
$b = 148 \quad 44$		147 30		

Spaltbar vollkommen nach c . Die Flächen o , q , c sind die herrschenden.

Aus der Mutterlauge dieser Krystalle beginnt sehr bald die Ausscheidung eines fein-krystallinischen Salzes, bald in grösserer, bald in geringerer Menge, welches sich als ein Doppelsalz von normalem und saurem Pyrophosphat zu erkennen gibt. Unter Umständen (bei geringerem Gehalt der Flüssigkeit an Essigsäure) beobachtet man es auch vor der Bildung des krystallisirten Hydrates.

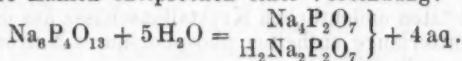
1. 1,762 verloren beim Glühen 0,289 und hinterliessen einen geschmolzenen weissen Rückstand.

2. 2,806 verloren 0,456 und gaben 2,219 $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$.

3. 1,82, welche zuvor im Wasserbade kurze Zeit getrocknet worden, verloren 0,27 und gaben 1,43 $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$.

	1.	2.	3.
Phosphor		22,09	21,95
Wasser	16,40	16,25	14,83

Diese Zahlen entsprechen einer Verbindung:



$$6\text{Na} = 138 = 24,64$$

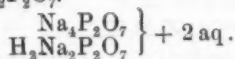
$$4\text{P} = 124 = 22,14$$

$$13\text{O} = 208$$

$$3\text{H}_2\text{O} = 90 = 16,08$$

$$\hline 560$$

Nr. 3 hatte etwas Wasser verloren, und in der That bleiben nach längerem Trocknen bei 100° nur 2 aq im Salze, denn 1,883 einer derartigen Probe verloren beim Glühen 0,218 und gaben 1,56 $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$.



Berechnet Gefunden

$$6\text{Na} = 138 = 26,34$$

$$4\text{P} = 124 = 23,66 \quad 22,56$$

$$13\text{O} = 208$$

$$3\text{H}_2\text{O} = 54 = 10,30 \quad 11,58$$

$$\hline 524$$

Eine andere Probe gab 10,66 und 11,04 Wasser.

Das Salz verliert das Krystallwasser bei 200° — 250° .

Beim Lösen wird es theilweise in beide Salze zersetzt, denn die kleinen prismatischen Krystalle, welche später anschiessen, sind das normale Pyrophosphat, scheinen aber nur 8 Mol. Wasser zu enthalten.

Gefunden	Berechnet
—	$\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 + 8\text{aq}$
Na —	22,44
P 15,67	15,12
H_2O 35,70	35,12

Doch waren sie vielleicht etwas verwittert, da eine andere Probe 14,52 Phosphor und 40,0 Wasser, also 10 aq ergeben hat.

Einmal bildete sich nach diesem Doppelsalze eine ihm sehr ähnliche krystallinische Abscheidung des von Schwanzenberg beschriebenen wasserfreien sauren Pyrophosphates, denn die Analyse gab 26,45 Phosphor und 9,51 Wasser.

Nach Abscheidung der beschriebenen Salze krystallisirt aus den Mutterlaugen immer noch unverändertes normales Pyrophosphat, jedoch in feinen Prismen, welche vorherrschend

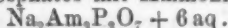
von der Verticalzone der gewöhnlichen Form gebildet werden. Nr. 1 ist eine Analyse derselben, Nr. 2 eine solche von den gewöhnlichen Krystallen des Salzes.

1	2	$\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 + 10 \text{ aq}$
Na	—	20,63
P 14,08	—	18,90
H_2O 41,67	40,36	40,36

Die letzten undeutlichen Krystallanschüsse aus der essigsauren Mutterlauge enthalten phosphorsaures Natron, da sie Silbersalze gelb fällen.

Pyrophosphorsaures Ammoniaknatron.

Schwarzenberg erhielt durch Neutralisiren der Lösung des sauren Pyrophosphates mit Ammoniak Krystalle von:



Ich habe ihre Form näher untersucht. Sie gehören dem zwei- und eingliedrigen System an und stellen Combinationen von:

$$p = a:b:\infty c \quad r' = a':c:\infty b \quad a:b:c = 1,8606:1:1,2635$$

$$r = a:c:\infty b \quad a = a:\infty b:\infty c \quad o = 81^\circ 51' \quad \text{dar.}$$

Berechnet	Beobachtet	Berechnet	Beobachtet
$p:p = 57^\circ 0'$	$57^\circ 0'$	$a:r' = 129^\circ 40'$	$129^\circ 50'$
$a =$	$* 118 \quad 30$	$p:r = 107 \quad 44$	$107 \quad 40$
$r:r' =$	$* 111 \quad 50$	$r' = 103 \quad 10$	$104 \quad \text{—} \quad \text{ungef.}$
$a:r =$	$* 118 \quad 30$		

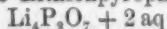
Sie sind prismatisch nach der Verticalzone, und mit r oder r' aufgewachsen. An der Luft verwittern sie allmählich.

IV. Ueber Lithionpyrophosphate.

Versetzt man eine Lösung von pyrophosphorsaurem Natron mit Chlorlithium, so entsteht nach Nahnsen und Cuno¹⁾ bei Vorherrschen des Lithionsalzes ein Niederschlag, welcher ein Gemisch der Pyrophosphate beider Metalle ist, und in welchem ihr gegenseitiges Verhältniss sehr variirt.

Mithin ist das Verhalten hier ganz ebenso wie bei Anwendung von gewöhnlichem phosphorsaurem Natron und Zusatz von Aetznatron oder kohlensaurem Natron. Die Niederschläge sind als isomorphe Mischungen zu betrachten.

Merling fand später²⁾, dass durch Auflösen einer solchen Pyrophosphatmischung in Essigsäure und Zusatz von Alkohol ein voluminöser Niederschlag entsteht, welcher frei von Natron und reines Lithionpyrophosphat:



ist. Dies ist richtig, wie folgende eigene Analysen darthun:

1) Cuno, Lieb. Ann. 182. p. 165. 1880.

2) Merling, Zeitschr. f. anal. Chem. 18. p. 563. 1880.

	M.	Rg.	Rg.	Berechnet
Lithium	11,88	—	—	11,77
Phosphor	26,23	26,20	26,00	26,05
Wasser	14,55	13,81	13,94	15,13

Das Salz, ein krystallinisches Pulver bildend, verliert das Wasser bei 200° und schmilzt im Glühen zu einer weissen, undurchsichtigen Masse.

Dagegen liefert die Lösung des pyrophosphorsauren Natronlithions (aus 1 Mol. Natronsaltz und 6 Mol. essigsauren Lithions gefällt) in Essigsäure beim Verdunsten krystallinische Producte, welche natronhaltig sind.

	Anschuss				Berechnet		
	I.	II.	III.		I.	II.	III.
Lithium	11,18	7,82	9,59	Lithium	10,90	7,70	9,62
Natrium	2,23	4,82	7,18	Natrium	2,24	5,05	7,90
Phosphor	25,49	20,24	26,83	Phosphor	25,64	20,49	26,63
Wasser	14,41	30,00	8,97	Wasser	14,71	29,72	8,73
I. = $R_2P_2O_7 + 2 aq$ Na: 16Li							
II. = $R_2P_2O_7 + 5 aq$ Na: 5Li							
III. = $R_2P_2O_7 + aq$ Na: 4Li							

Die Darstellung eines sauren Pyrophosphates $H_2Li_2P_2O_7$ aus dem Monophosphat H_2LiPO_4 ist mir nicht gelungen. Wenn letzteres durch Erhitzen sich in jenes verwandelt, muss es 8,65 Proc. verlieren. Ein solcher Verlust tritt bei 210° ein.

Als der Rest mit Wasser behandelt wurde, blieb ein kleiner Theil ungelöst, aber dies ergab sich als $Li_2P_2O_7$, denn die Analyse gab gegen 13,6 Li 30,9 P, d. h. 2 Li: P.

Die Lösung, welche sauer reagirte, bildete zuletzt einen dicken Syrup, der beim Verdünnen und Erhitzen ein Salz abschied, welches im wesentlichen $H_2Li_2P_2O_7 + aq$ zu sein scheint, wie eine Analyse ergab, aber mit Silbersalzen einen gelblichweissen Niederschlag lieferte, mithin nicht rein war.

V. Saures Thalliumphosphat und Thalliumpyrophosphate.

Auf Lamy's Angabe vertrauend, das Salz H_2TiPO_4 verwandle sich bei 240° in ein amorphes saures Pyrophosphat, erhielt ich über 30 g längere Zeit in einer Temperatur von 250° und beobachtete einen Gewichtsverlust von 2,85 Proc. Da es, um $H_2Ti_2P_2O_7$ zu werden, 3 Proc. verlieren muss, wurde die geschmolzene weisse Masse gelöst und lieferte kleine glänzende Krystalle, welche jedoch Silberlösung gelb fällten und 68,1 Ti, 11,4 P und 5,6 H_2O gaben, also das unveränderte Phosphat waren.

Die Krystalle erlaubten jedoch Messungen, welche ihre Identität mit den von Des Cloizeaux bestimmten¹⁾ erweisen.

1) Siehe mein Handb. d. kryst. phys. Chem. 1. p. 1519.

Ich fand:

(Seitenk.) $o : o' = 150^\circ 45'$ $a : 2r = 131^\circ 0'$ $o : a = 105^\circ 40'$
 $a : c = 92^\circ 0'$ $c : 2r = 138^\circ 30'$ $o' : a = 103^\circ 30'$
 $2r = 133^\circ 35'$ $2r' = 137^\circ 0'$ $c = 123^\circ 30'$

Dies ist eine Bestätigung meiner früheren Angaben.¹⁾

Pyrophosphate des Thalliums.

I. Normales $Tl_4P_2O_7$. Wird eine Lösung des folgenden mit einer solchen von Thalliumcarbonat versetzt und die Flüssigkeit im Exsiccator verdunstet, so schiessen feine durchsichtige Nadeln an, welche die von Des Cloizeaux beschriebene Form zeigen, obwohl die Endigung selten gut ausgebildet ist.

Beobachtet $p : p = 74^\circ 40'$, $p : a = 126^\circ 40'$, $a : o' = 141-142^\circ$.

Der Glühverlust betrug nur 1,04 Proc.

Von einer Zersetzung durch Wasser, welche Lamy angibt, habe ich nichts beobachtet. Die Angaben dieses Chemikers über die Eigenschaften des Salzes sind theilweise deshalb ganz falsch, weil er es aus seinem angeblichen HTl_2PO_4 darstellte, welches, wie ich früher nachwies, ein Doppelsalz aus diesem und H_2TIPO_4 war.

Das zwei- und eingliedrige Hydrat mit 2 aq habe ich nicht erhalten.

II. Saures $H_2Tl_2P_2O_7$. Beim anhaltenden Erhitzen von saurem oder Monothalliumphosphat (H_2TIPO_4) auf 275° betrug der Wasserverlust 3,62 Proc. Die Lösung erstarrte bei freiwilligem Verdunsten zu einer krystallinischen Masse, welche leicht löslich ist, und deren Lösung Silbersalz weiss fällt.

1,597 verloren beim Glühen 0,085 und waren zu einem weissen Metaphosphat geschmolzen.

3,503 gaben 2,934 Tl_2SO_4 und 1,19 $Mg_2P_2O_7$.

Das Salz ist mithin: $H_2Tl_2P_2O_7 + aq$.

	Berechnet	Gefunden
Thallium	67,77	67,80
Phosphor	10,30	9,49
Wasser	5,98	5,32

Lamy sagt, durch passendes Erhitzen von H_2TIPO_4 und Auflösen erhalte man undeutliche prismatische, leicht lösliche Krystalle von $H_2Tl_2P_2O_7$, die beim Erhitzen 2,85 Proc. verloren. Die Rechnung gibt 3,08 Proc. für das wasserfreie Salz. Ein solches hat sich bei meinen Versuchen nicht gebildet.

1) Rammelsberg, Sitzgsb. d. Acad. 1882. p. 283.

Namenregister zum Jahrgang 1883.

A.

- Antolik, K., Behandlung der Holz-
schen Influenzmaschine und zuge-
hörige Trockenlampe 19, 542.
Aron, H., Herleitung der Krystall-
systeme aus der Theorie der Elasti-
cität 20, 72.

B.

- Barus, s. Strouhal.
Bauer, K. L., Experimentiren mit
der Luftpumpe 20, 542.
Baumeister, M., Torsionselastici-
tät 18, 578.
Baur, C., Radiometer 19, 12. —
Strahlung des Steinsalzes bei ver-
schiedenen Temperaturen 19, 17.
Bender, C., Dichteregelmässigkeiten
normaler Salzlösungen 20, 560.
Berthold, G., Die Kölner Luft-
pumpe v. J. 1641 20, 345.
Blake, L. J., Electricitätsentwicke-
lung bei der Verdampfung 19, 518.
Bohn, C., Absolute Maasse 18, 346;
20, 690.
Boltzmann, L., Zu K. Strecker's
Abhandlungen: Die specifische
Wärme der gasförmigen zweiato-
migen Verbindungen von Chlor,
Brom, Jod u. s. w. 18, 309.
Braun, F., Unipolare Leitung fester
Körper 19, 340.
Budde, E., Reduction der me-
chanischen Grundeinheiten auf
eine einzige Dimension 20, 161.
— Unter Wasserstoff arbeitende
Wippe 20, 167.
Bunsen, R., Verdichtung der Koh-
len säure an blanken Glasflächen
20, 245.

C.

- Chappuis, P., Wärmeerzeugung bei
der Absorption der Gase durch
feste Körper und Flüssigkeiten
19, 21.
Christiansen, C., Brechungsver-
hältnisse gefärbter Flüssigkeiten
19, 257. — Emissions- und Ab-
sorptionsvermögen für Wärme
19, 267.
Clausius, R., Theorie der dyna-
moelectrischen Maschinen 20, 353.

D.

- Drecker, J., Innere Ausdehnungs-
arbeit von Flüssigkeitsgemischen
im Vergleich zu derjenigen ihrer
Bestandtheile 20, 870.
Dvořák, V., Versuche mit stati-
scher Electricität 19, 323.

E.

- Edlund, E., Wärmeveränderungen
an den Polplatten in einem Vol-
tammeter beim Durchgange eines
electrischen Stromes 19, 287.
Elsas, A., Erzwungene Schwingun-
gen von Platten 19, 474; 20, 468.
Elster, J., u. H. Geitel, Trockene
Ladungssäulen 19, 489. — Elec-
tricitätserrregung beim Contact
von Gasen und glühenden Kör-
pern 19, 588.
Exner, K., Newton'sche Staubringe
20, 63.

F.

- Fenkner, H., Grundton und Ober-
töne eines transversal schwingen-
den, einerseits offenen Metall-
cylinders 19, 932.
Frankenbach, Magnetische Ex-
perimente 18, 703.
Fröhlich, J., Bestimmung des
Ohms auf dynamometrischem
Wege 19, 106.
Fromme, C., Magnetische Experi-
mentaluntersuchungen 18, 442. —
Electrische Untersuchungen 18,
552; 19, 86; 19, 300.

G.

- Geitel, H., s. Elster.
Gerland, E., R. Kohlrausch's Me-
thode bei seinen Untersuchungen
über Contactelectricität 18, 357.
— Geschichte der Luftpumpe im
17. Jahrhundert 19, 594.
Graetz, L., Wärmeleitungsfähigkeit
von Flüssigkeiten 18, 79.
Groshans, J. A., Wässrige Lö-
sungen 20, 492.
Grossmann, L., Innere Reibung
und galvanische Leitung der Flüs-
sigkeiten 18, 119. — Berichtigung
dazu 19, 544.

Grottrian, O., Das electriche Leitungsvermögen einiger Cadmium- und Quecksilbersalze in wässrigen Lösungen 18, 177.

H.

Hagen, E. B., Wärmeausdehnung des Natriums, des Kaliums und deren Legirung im festen und im geschmolzenen Zustande 19, 436.

Hagenbach, Ed., Fluorescenz nach Stokes' Gesetz 18, 45.

Hankel, W. G., Thermoelectrische Eigenschaften des Helvins, Mellits, Pyromorphits, Mimetesits, Phenakits, Pennins, Diopases, Strontianits, Witherits, Cerussits, Euklasen und Titanits 18, 421. — Thermo- und Actinoelectricität des Bergkrystalles 19, 818.

Hecht, B., Axenverhältnisse der Bahnellipsen bei der elliptischen Polarisation im Quarz 20, 426.

Hellmann, H., Unterschied der positiven und negativen Entladung 19, 816.

Hertz, H., Die electriche Entladung begleitende Erscheinung, 19, 78. — Glimmentladung 19, 782. — Verhalten des Benzins als Isolator und als Rückstandsbildner 20, 279.

Himstedt, F., Windungsfläche einer Drahtspule 18, 433.

Hittorf, W., Leuchten der Flamme 19, 73. — Electricitätsleitung der Gase 20, 705.

Hönig, L., a. Warburg.

Holtz, W., Vorlesungsversuch über die schlechte Wärmeabsorption der Metalle 20, 703.

J.

Johst, W., Brechungscoefficienten einiger Gemische von Anilin und Alkohol 20, 47.

K.

Kaempfer, D., Messung electriche Kräfte mittelst des electricen Flugrades 20, 601.

Kahlbaum, G. W. A., Pyknometer 19, 378.

Kalischer, S., Electricitäts-erregung bei der Condensation von Wasserdampf 20, 614.

Ketteler, E., Optische Controversen 18, 387, 631.

Kirchhoff, G., Theorie der Lichtstrahlen 18, 663.

Knoblauch, H., Elliptische Polarisation der von Metallen reflectirten Wärmestrahlen 19, 352.

Koch, F., Magnet-electrische Rotationserscheinungen 19, 143.

Koch, K. R., Elasticität der Krystalle des regulären Systemes 18, 325. — Methode zur Prüfung der Mikrometerschraube 18, 511.

Koch, S., Reibungsconstante des Quecksilberdampfes, Abhängigkeit von der Temperatur 19, 857.

König, W., Optische Eigenschaften der Platincyanküre 19, 491.

Kohlrausch, F., Galvanische Ausmessung der Windungsfläche einer Drahtspule 18, 513. — Messung localer Variationen der erdmagnetischen Horizontalintensität 19, 130. — Vergleichung electriche Widerstände unabhängig von Zuleitungswiderständen 20, 76. — Bestimmungsweisen des absoluten Widerstandes einer Kette, welche einen Ernductor und ein Galvanometer enthält 20, 87.

Krebs, G., Gegenseitige Erregung nahezu gleich gestimmter elastischer Körper 19, 935.

Kundt, A., Optisches Verhalten des Quarzes im electricen Felde 18, 228. — Methode zur Untersuchung der Thermo-, Actino- und Piezo-electricität der Krystalle 20, 592. — Schlierenmethode zur Untersuchung von Verwachsungen im Quarz 20, 688.

L.

Langley, S. P., Auswählende Absorption der Energie der Sonne 19, 226, 384.

Loewe, J., Sauerstoffgas im Zinkgasometer 18, 176.

Lommel, E., Die Isogyrenfläche der doppelbrechenden Krystalle; Curven gleicher Schwingungsrichtung 18, 56. — Newton'sche Staubringe 18, 613. — Fluorescenz des Joddampfes 19, 356. — Theorie des Lichtes 10, 908. — Gesetz der Rotationsdispersion 20, 578. — Spectroskop mit phospho-

rescirendem Ocular; Beobachtungen über Phosphorescenz 20, 847.
Lorenz, L., Dispersion 20, 1.

M.

Merkel, J., Elliptische Polarisation des Lichtes durch Reflexion von Körpern mit Oberflächenfarben 19, 1.
Meyer, H., Methode von Guébard zur Bestimmung Äquipotentialer Linien 18, 136. — Magnetisirungsfunction von Stahl und Nickel 18, 233. — Galvanischer Leitungswiderstand des Psilomelans 19, 70. — Magnetisirungsfunction und Härte des Stahles 19, 849.
Miller, A., Einfluss der durch Dehnung erzeugten Temperaturveränderung auf die Messung der ersten 20, 94.
Müller, P. A., Specifische Wärmen bei Gasen und Dämpfen 18, 94.

N.

Neesen, F., Specifische Wärme des Wassers 18, 369.
Niemöller, F., Abhängigkeit der electromotorischen Kraft eines Elementes vom Druck 18, 429.
Nies, F. und Winkelmann, A., Volumenänderung der Metalle beim Schmelzen 18, 364.
Noack, K., Tönen zusammenstossender Flammen 19, 914.

O.

Oberbeck, A., Electriche Schwingungen mit besonderer Berücksichtigung ihrer Phasen 19, 213. — Die Polarisationserscheinungen durch dieselben 19, 625.
Olszewski, K., s. Wroblewski.

P.

Planck, M., Thermodynamisches Gleichgewicht von Gasgemengen 19, 358.
Pringsheim, E., Radiometer 18, 1. — Wellenlängenmessung im ultrarothenen Sonnenspectrum 18, 32.

Q.

Quincke, G., Aenderung des Volumens und des Brechungsexponenten von Flüssigkeiten durch hydrostatischen Druck 19, 401. — Electriche Untersuchungen 19, 545, 705.

R.

Rammelsberg, C., Vanadinsäure und phosphorsaure Salze 20, 928.
Riecke, E., Boltzmann's Theorie der elastischen Nachwirkung 20, 484. — Von einer Zamboni'schen Säule gelieferte Electricitätsmenge 20, 512.
Ritter, A., Constitution gasförmiger Weltkörper 18, 488, 20, 187, 897.
Robb, W. L., Galvanisches Verhalten der Amalgame des Zinkes und des Cadmiums 20, 798.
Röntgen, W. C., Durch electriche Kräfte erzeugte Aenderung der Doppelbrechung des Quarzes 18, 213, 534. — Optisches Verhalten des Quarzes im electricchen Feld 19, 319. — Thermo-, actino- und piezoelectriche Eigenschaften des Quarzes 19, 513. — Vorlesungsapparat zur Demonstration des Poiseuille'schen Gesetzes 20, 268.
Rohrbach, C., Flüssigkeit von hohem specifischem Gewicht, hohem Brechungsexponenten und grosser Dispersion 20, 169.
Ryn van Alkemade, A. C. van, Elliptische Polarisation bei der Reflexion an durchsichtigen Körpern 20, 22.

S.

Schröder, H., Abhängigkeit der Molecularrefraction flüssiger Verbindungen von ihrer chemischen Constitution 18, 148.
Schuller, A., Destillation im Vacuum 18, 317. — Der Foucault'sche Pendelversuch 19, 249. — Vorlesungsversuche 19, 252.
Siemens, W., Leuchten der Flamme 18, 311. — Electricches Sonnenpotential und dessen Bedeutung zur Erklärung terrestrischer Phänomene 20, 108.
Slotte, K. F., Innere Reibung einiger Lösungen und die Reibungsconstante des Wassers bei verschiedenen Temperaturen 20, 257.
Sohncke, L. und Wangerin, A., Ueber Interferenzerscheinungen an dünnen, insbesondere keilförmigen Blättchen 20, 177, 391.
Stenger, F., Kalkspath im homogenen magnetischen Felde 20, 304.

Strouhal, V. und Barus, C., Galvanischer Temperaturcoefficient des Stahles, des Stab- und Guss-eisens 20, 525. — Härte des Stahles und Magnetisierbarkeit 20, 621. — Einfluss des Anlassens auf die Haltbarkeit der Magnete 20, 662.

T.

Toepler, A., Kreuzweise verbundene Magnetstäbe 20, 838.

V.

Vierordt, K., Schallstärkemessung 18, 471. — Schallschwächung im Telephone 19, 207.

Vogel, H. W., Lockyer's Dissociationstheorie 19, 284.

Voigt, W., An Glasflächen verdichtete Luft 19, 39. — Theorie des longitudinalen Stosses cylindrischer Stäbe 19, 44. — Theorie der Nobili-Guëbbard'schen Ringe 19, 183. — Grundgleichungen der optischen Theorie des Hrn. E. Ketteler 19, 691. — Theorie des Lichtes für vollkommen durchsichtige Media 19, 873. — Theorie des Lichtes 20, 444.

Volkman, P., Abfallende Quecksilbertropfen 19, 66. — Absolute Maasse 19, 245.

W.

Wagner, J., Zähigkeit von Salzlösungen 18, 259.

Waits, K., Galvanische Polarisation und Reibung 20, 285.

Waltenhofen, A. von, Neuere dynamoelectrische Maschinen 18, 253. — Demonstration der Foucault'schen Ströme 19, 928. — Magnetisirungsfuction des Stahles 20, 835.

Wangerin, a. Sohncke.

Warburg, E. und Hönig, L., Wärme durch periodisch wechselnde magnetisirende Kräfte im Eisen 20, 814.

Weber, L., Photometrischer Apparat 20, 328.

Wiedemann, E., Dissociationswärme des Wasserstoffmoleculs und electrisches Leuchten der Gase 18, 509. — Thermochemische Untersuchungen 18, 608. — Volumenänderungen von Metallen und Legirungen beim Schmelzen 20, 228. — „Die Darlegung der Abhandlung über das Licht“ von Ibn al Haïam 20, 337. — Beziehung zwischen dem Reibungs- und Leitungswiderstand der Lösungen von Salzen in verschiedenen Lösungsmitteln 20, 537. — Arabische specifische Gewichtsbestimmungen 20, 539. — Electriche Entladungen in Gasen 20, 756.

Wild, H., Umwandlung seines Photometers in ein Spectrophotometer 20, 452.

Winkelmann, A., Wärmeleitung der Gase und Temperatur 19, 649. — Durch Polarisation bewirkte Phasenänderung von Wechselströmen 20, 91. — Wärmeleitung 20, 350, s. auch Nies.

Witkowski, A., Theorie der galvanischen Kette 19, 844.

Wroblewski, S. v., Absorption der Gase durch Flüssigkeiten unter hohen Drucken 18, 290. — Specifisches Gewicht des Sauerstoffes 20, 860.

Wroblewski, S. v. u. Olszewski, K., Verflüssigung des Sauerstoffes, Stickstoffes und Kohlenoxydes 20, 243.

Wundt, W., Schallstärkemessung 18, 695.

Z.

Zöppritsch, K., Rechtschreibung einiger aus dem Arabischen stammenden Ausdrücke der Vermessungskunde 20, 175.

Berichtigungen.

Bd. XX. (Bauer) p. 245 ist statt „Schwefelpulver“ „Zinkoxyd“ zu setzen
Bd. XX. (v. Wroblewski u. Olszewski) p. 245 Z. 3 v. o. lies „470“
statt „450“.

p. 246 Z. 23 v. o. lies „gewissen“ statt „grossen“.

p. 250 Z. 1 v. u. lies „flüssiger“ statt „fester“.

ba-
as-
ils
er
ni-
en
en
er
on
e-
s-
ö-
e-
s-
c-
0,
o-
er
g
9.
te
ö-
g
l-
on
en
r-
i,
s,
0,
g
i-
i-
s-
n
“

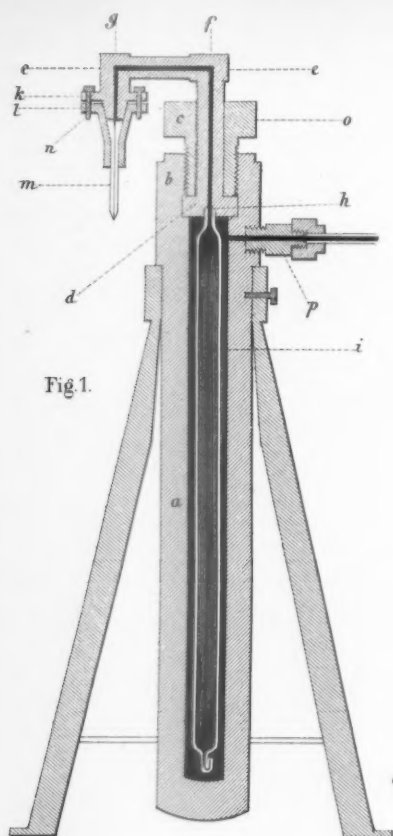


Fig. 1.

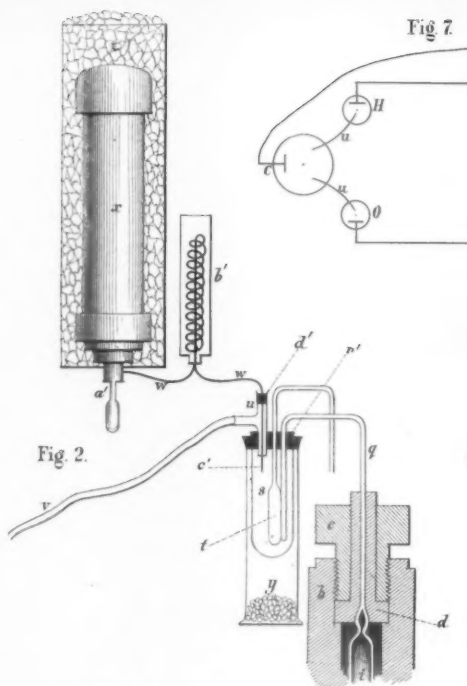


Fig. 2.

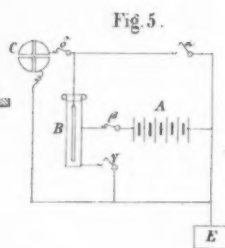


Fig. 5.

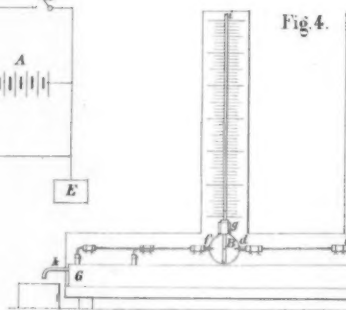


Fig. 4.

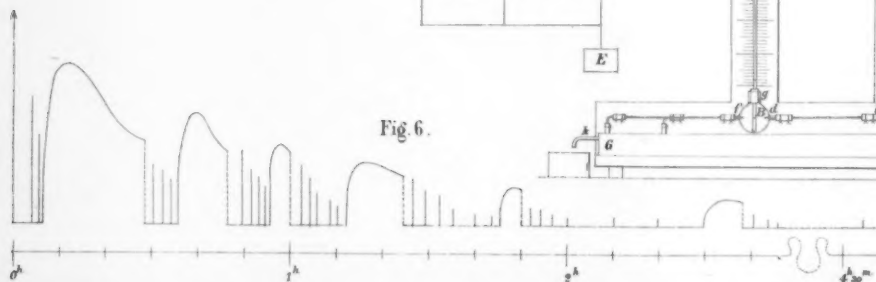


Fig. 6.

Fig. 7

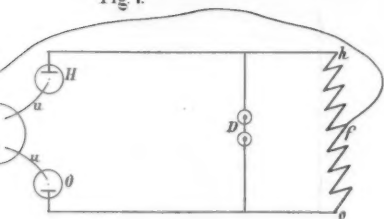


Fig. 9.

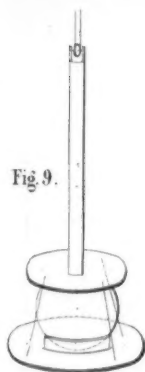


Fig. 10.

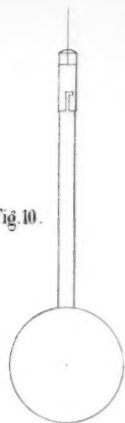


Fig. 8.

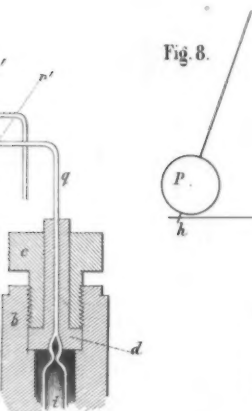


Fig. 3.

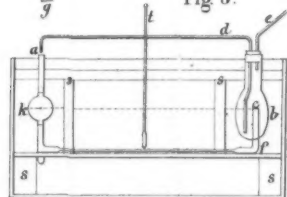


Fig. 11.

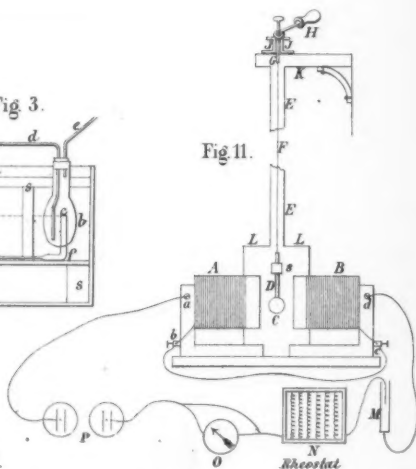


Fig. 4.

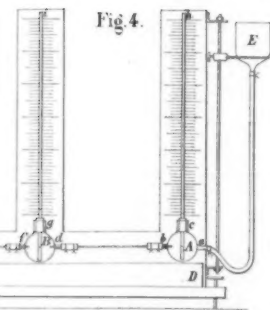


Fig. 12.

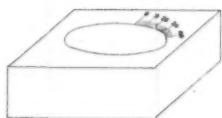
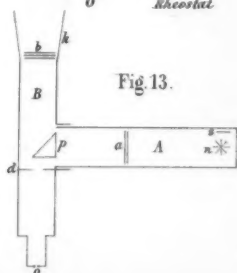
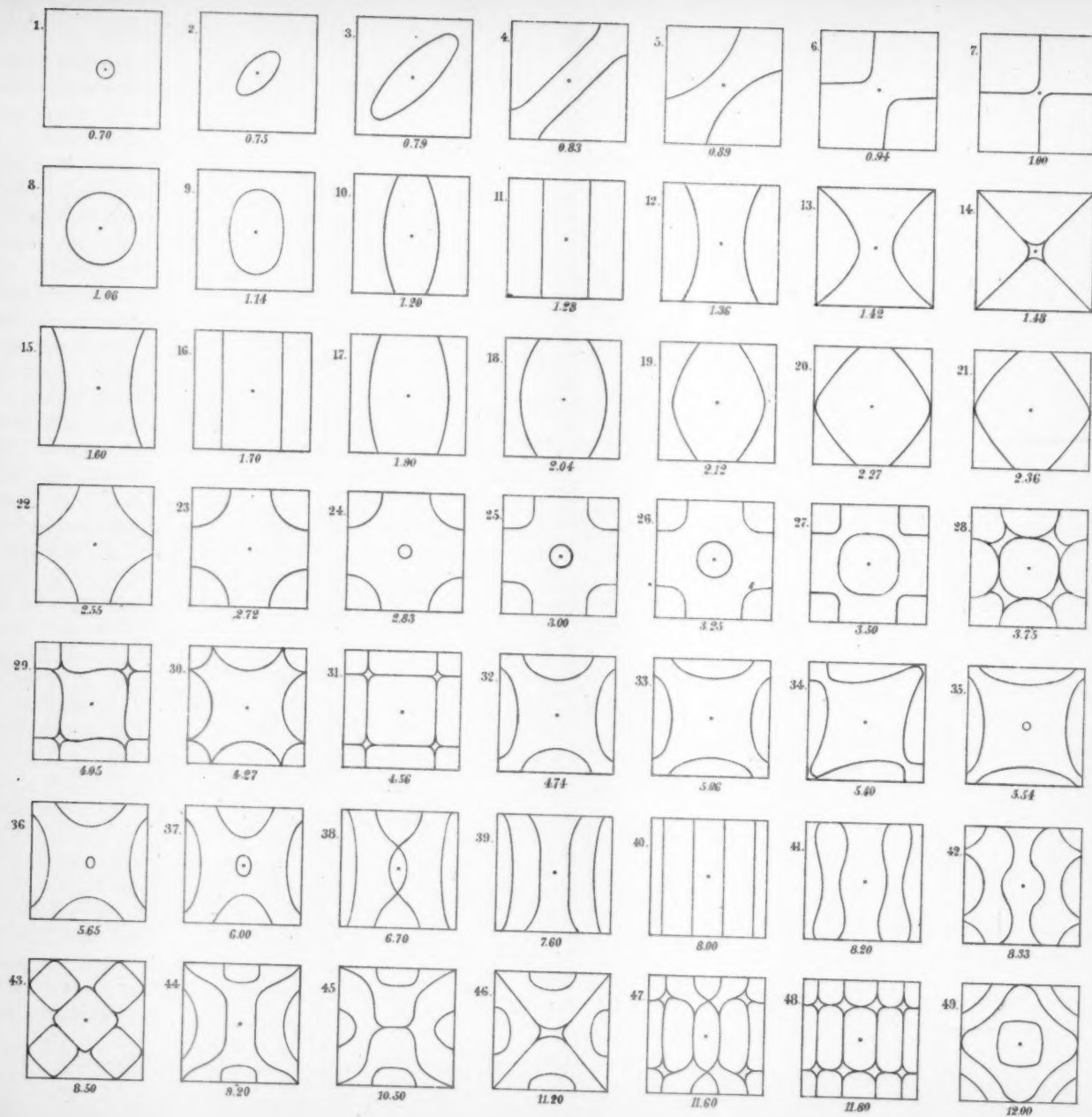


Fig. 13.





Elsas Fig 1-49. Wild Fig. 50-51.

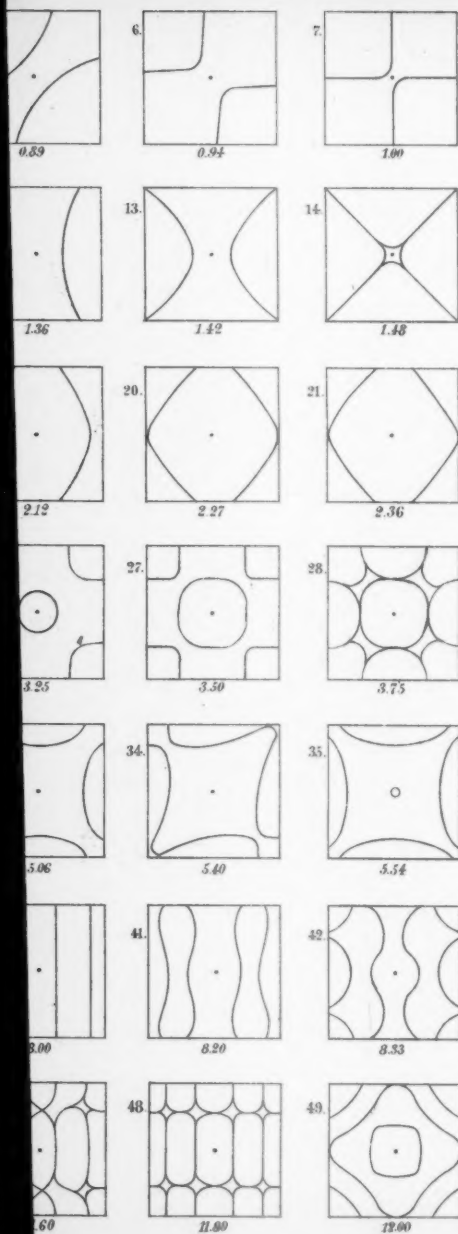


Fig. 50.

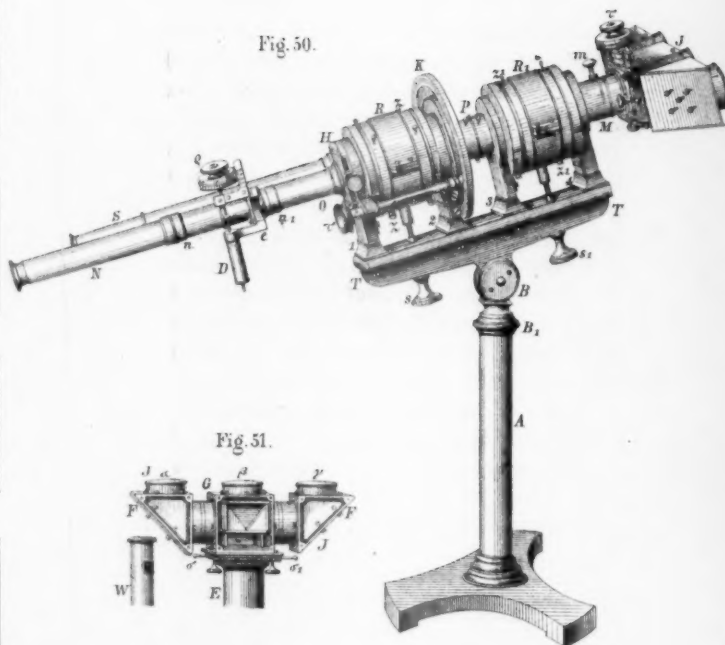
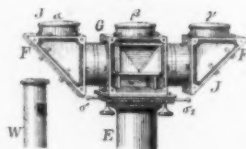
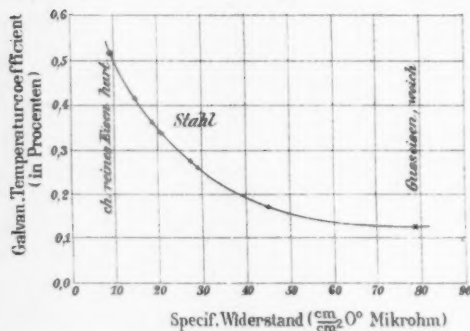


Fig. 51.



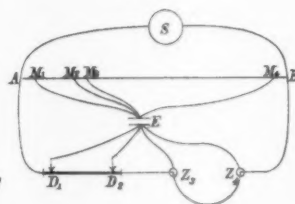
Verlauf des galvan. Temperaturcoefficienten des Stahls mit dessen specif. Leitungswiderstand im Anschluss an das Stab- und Gusseisen.

Fig. 1.

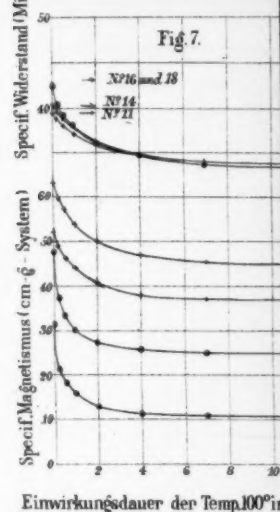


Schema der Widerstandsbestimmungen.

Fig. 2.



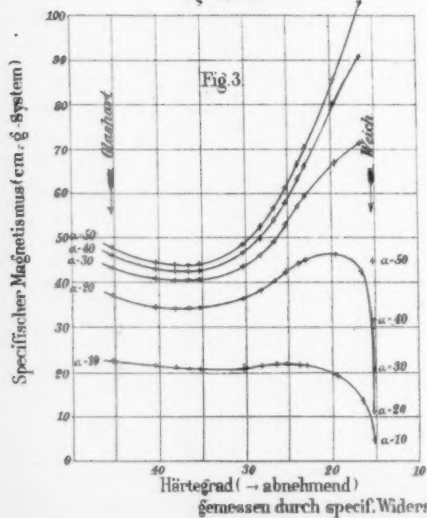
Abnahme des Magnetismus und des Widerstandes mit fortschreitendem Anlassen



Verlauf des specif. Magnetismus mit dem Härtegrad bei verschiedenen Dimensionsverhältnissen.

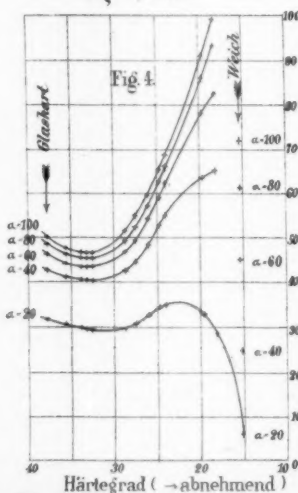
Dickere Drahtsorte.

$2\varnothing - 0,15 \text{ cm}$



Dünnere Drahtsorte.

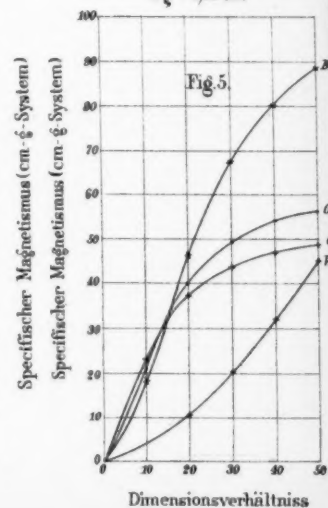
$2\varnothing - 0,084 \text{ cm}$



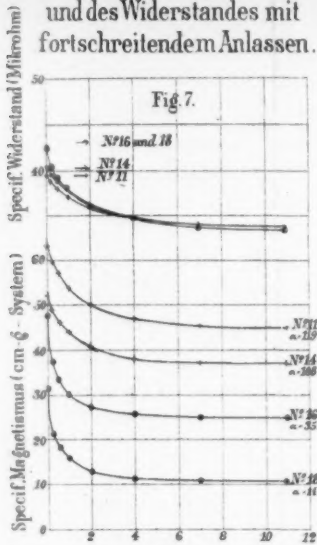
Verlauf des specif. Magnetismus mit dem Härtegrad bei verschiedenen Dimensionsverhältnissen.

Dickere Drahtsorte.

$2\varnothing - 0,15 \text{ cm}$



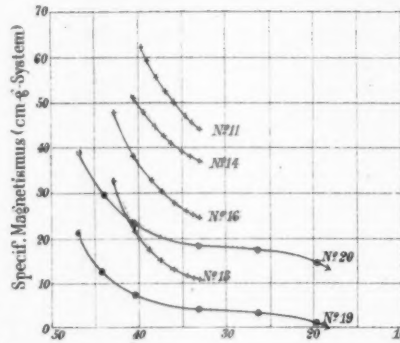
Abnahme des Magnetismus
und des Widerstandes mit
fortschreitendem Anlassen.



Einwirkungs-dauer der Temp. 100° in Stunden.

Simultane Abnahme des Magnetismus
und des Härtegrades beim Anlassen.

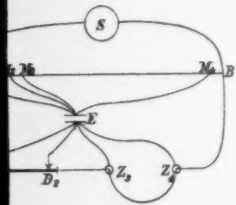
Fig. 8.



Härtegrad (specif. Widerstand Mikrohm) abnehmend.

Schema der
Standbestimmungen.

Fig. 2.



im Härtegrad bei
Verhältnissen.
innere Drahtsorte.

$2\varrho = 0,084 \text{ cm}$

Verlauf des specif. Magnetismus mit dem Dimensions-
verhältniss bei verschiedenen Härtegraden.

Dickere Drahtsorte.

$2\varrho = 0,15 \text{ cm}$

Dünnere Drahtsorte.

$2\varrho = 0,084 \text{ cm}$

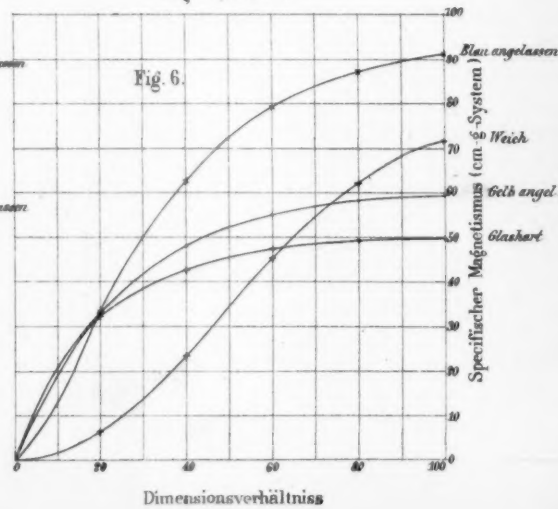
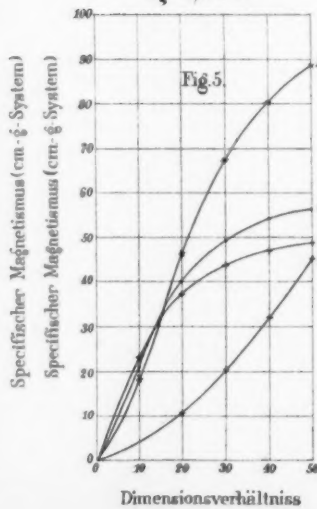
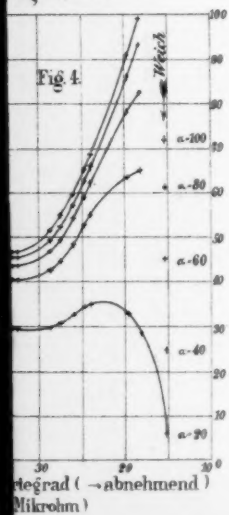


Fig. 1.

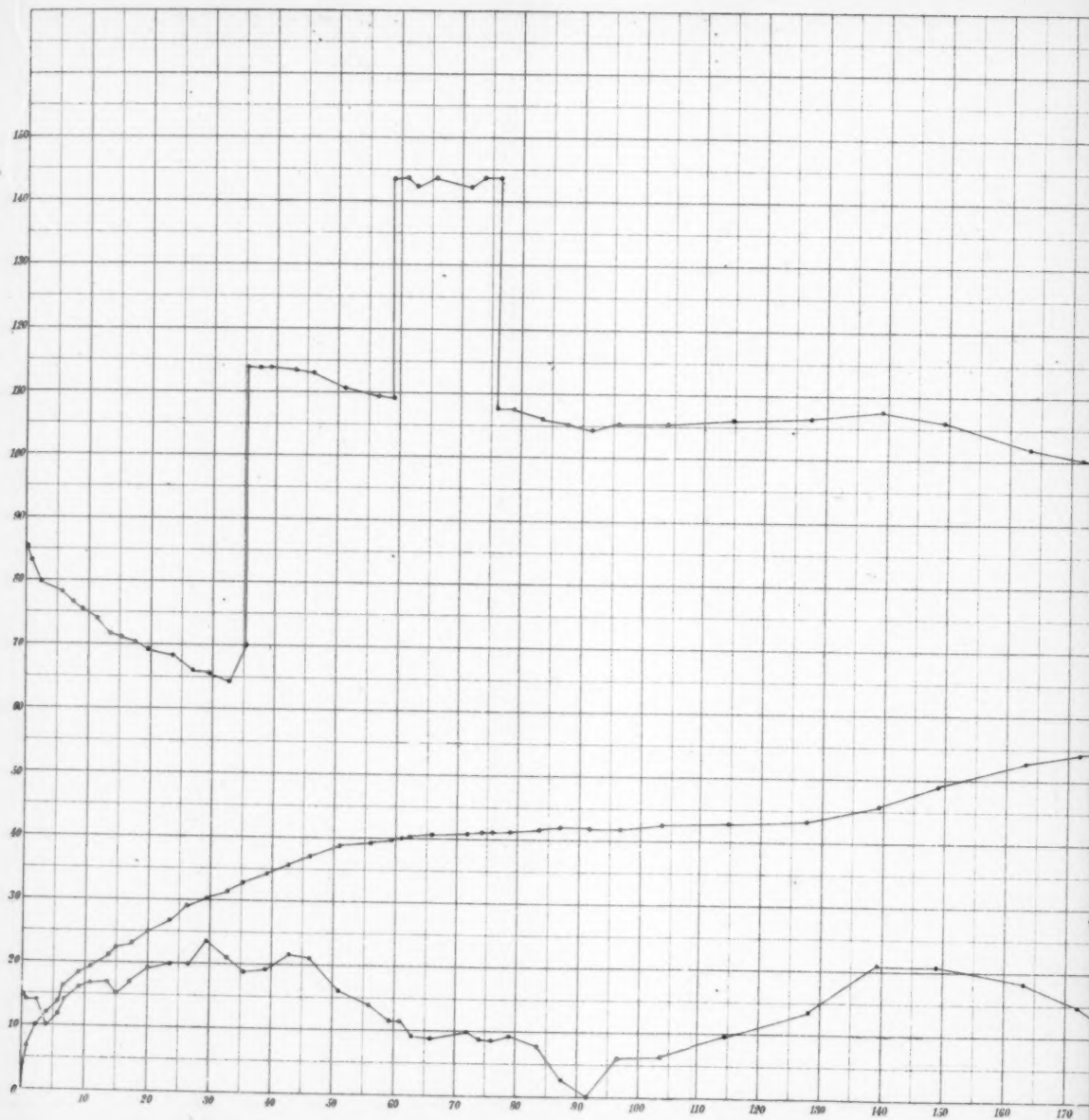
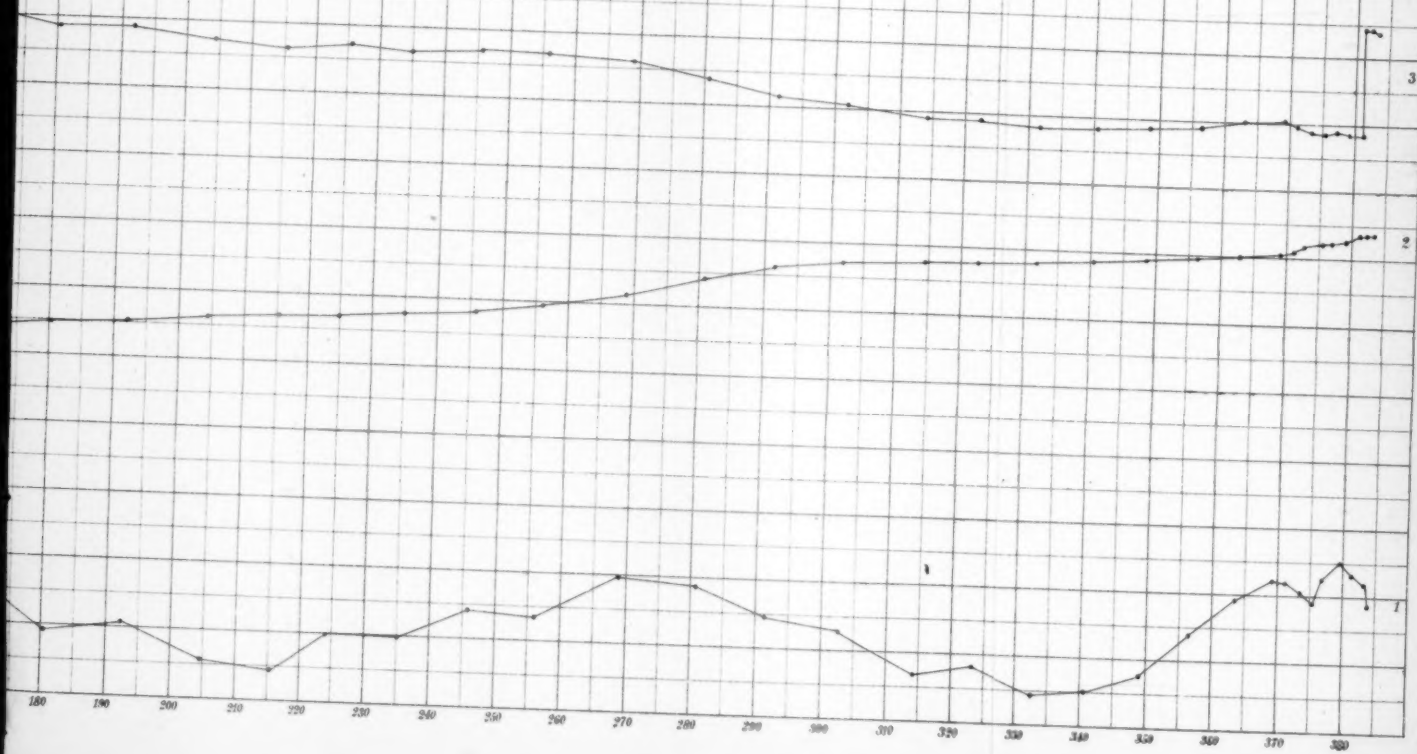


Fig. 2.



Bunsen Fig. 1-2.

Fig. 1

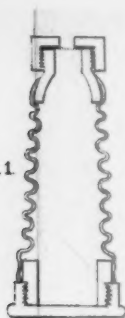


Fig. 2.

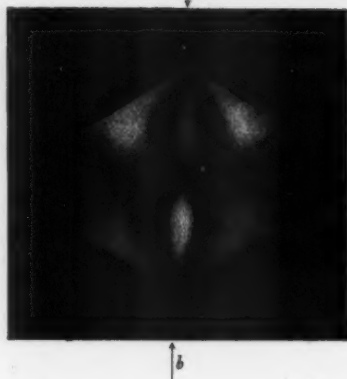


Fig. 3.



Fig. 5.

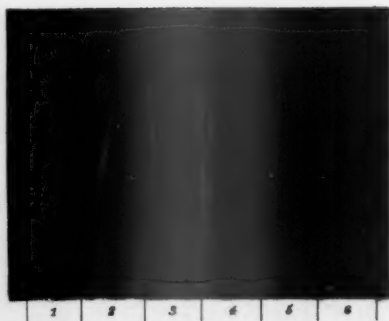


Fig. 6.

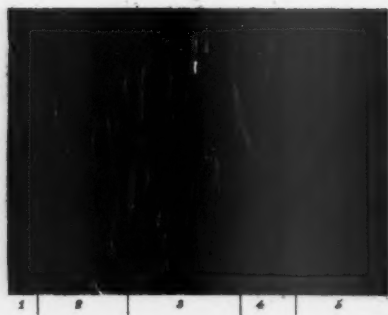


Fig. 9.



Fig. 10.



Fig. 11.



Fig. 3.



Fig. 4.

Taf. V



Fig. 7.



Fig. 8.



Fig. 12.

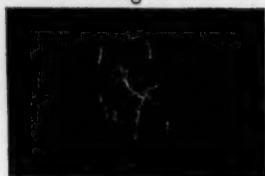


Fig. 11.



Fig. 13.



Fig. 14.



Fig. 1.

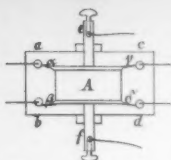


Fig. 3.

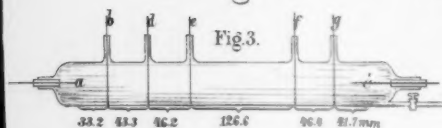


Fig. 3 a.

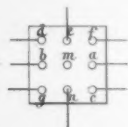


Fig. 4.

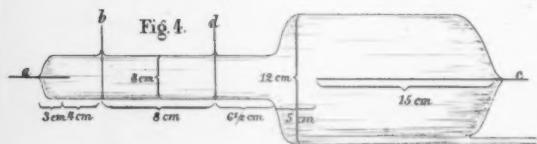


Fig. 4 a.

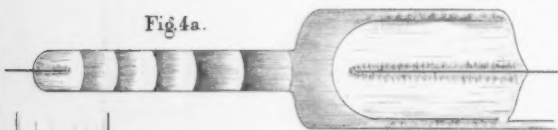


Fig. 5.

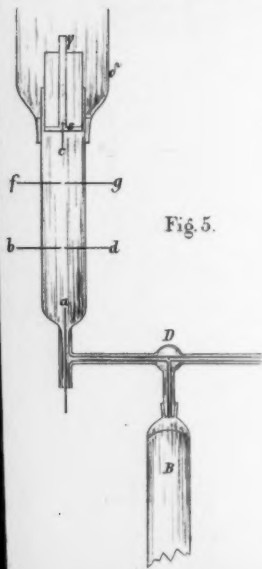


Fig. 6.

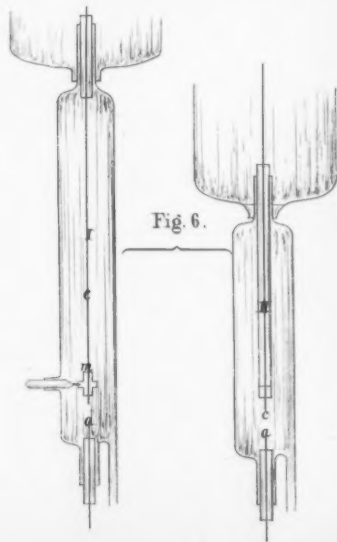


Fig. 7.

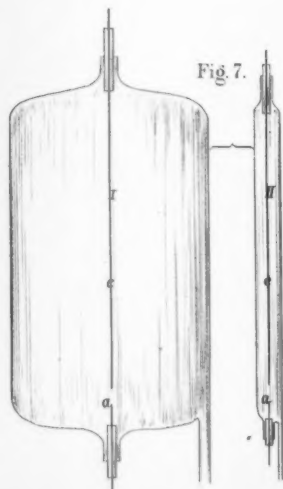


Fig. 12.

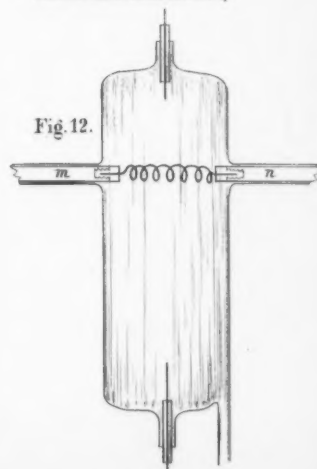


Fig. 2.

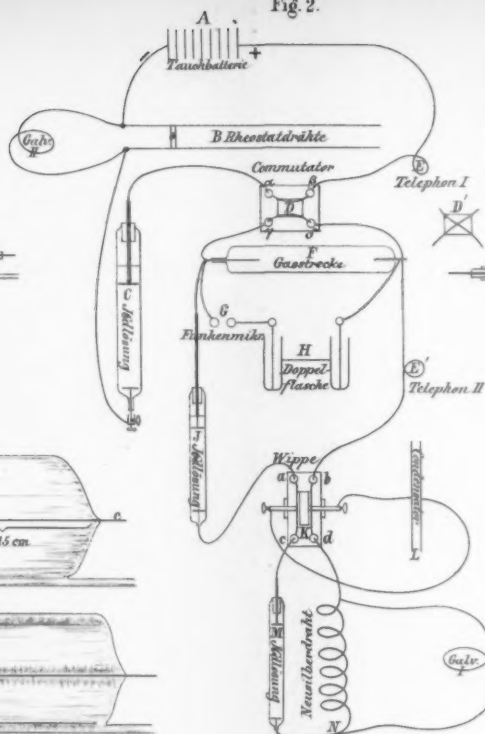


Fig. 8.

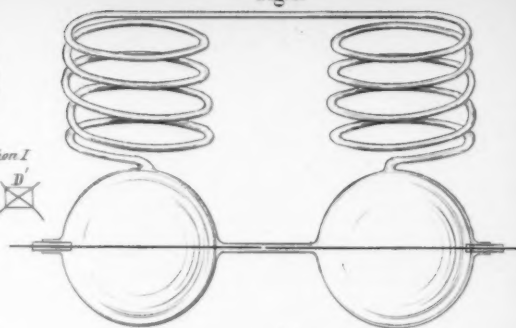


Fig. 9.

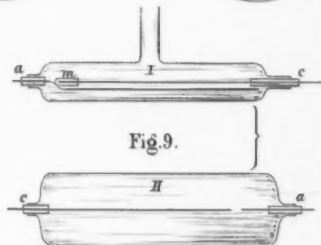


Fig. 10.

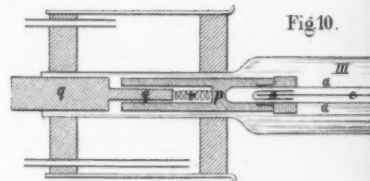
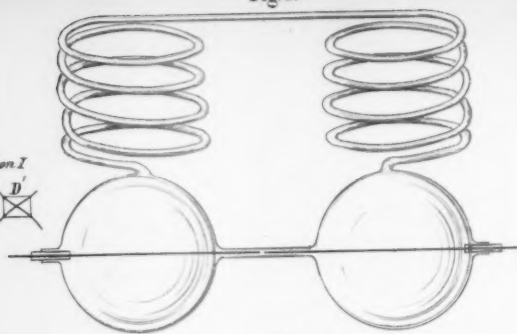


Fig.

Fig. 8.



Telephon I

Telephon II

Fig. 9.

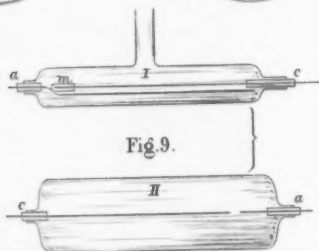


Fig. 10.

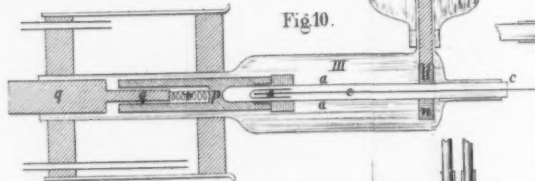


Fig. 13.

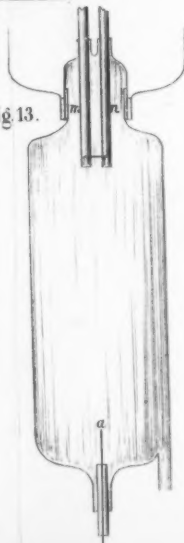


Fig. 12.

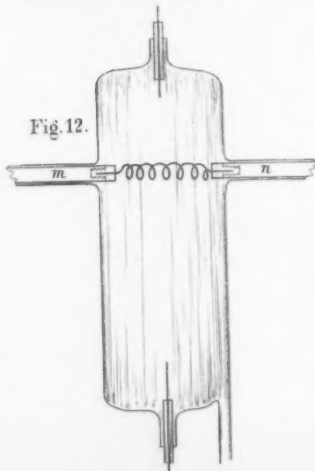


Fig. 11.

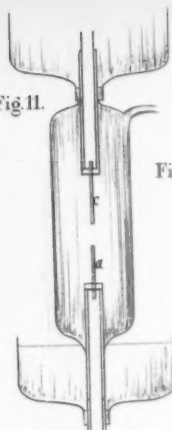


Fig. 11b.



Fig. 16.

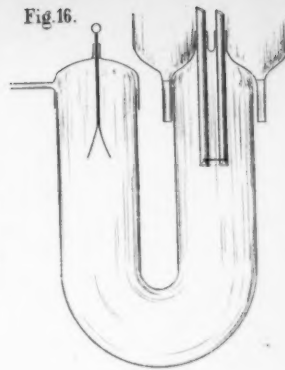


Fig. 15 a.

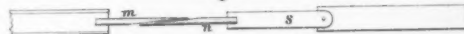


Fig. 15.

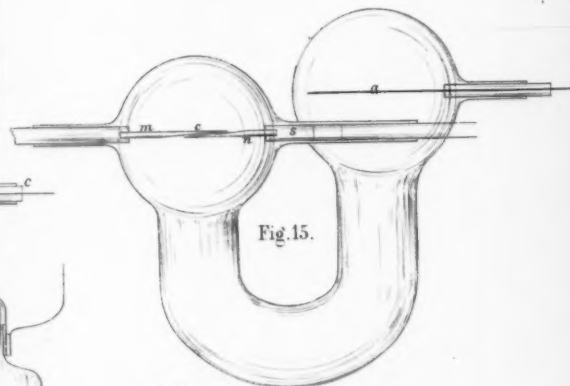


Fig. 14.



Fig. 14a.



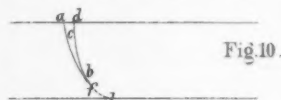
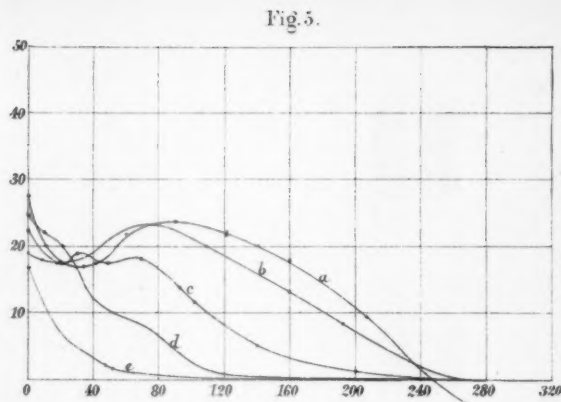
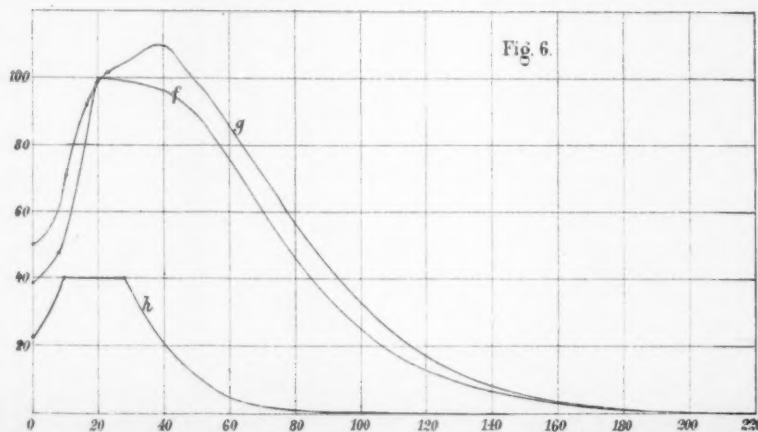
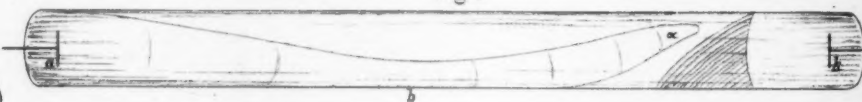
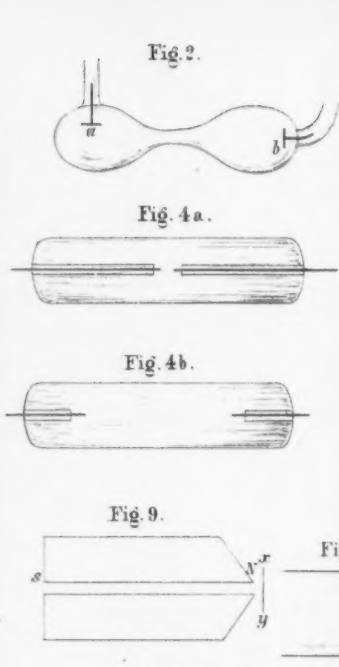
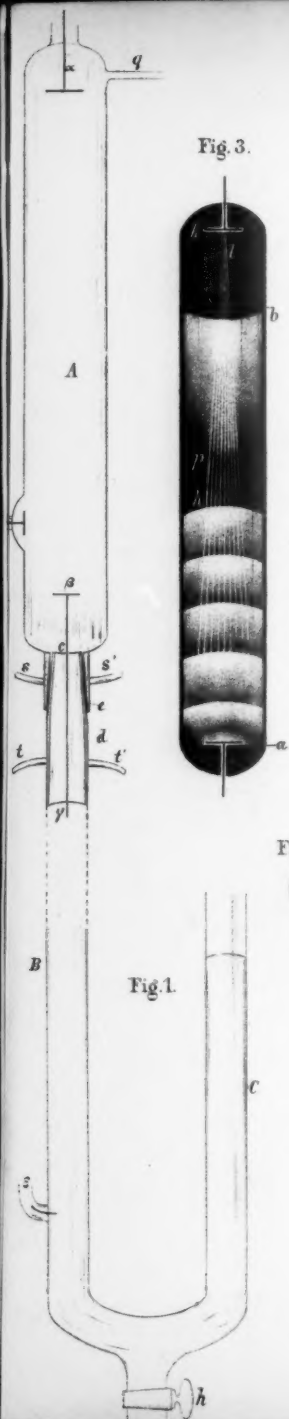


Fig. 10.



Fig. 12.

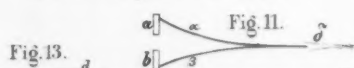


Fig. 11.

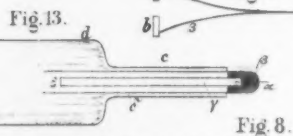


Fig. 13.



Fig. 14.

Fig. 8.

Fig. 5.

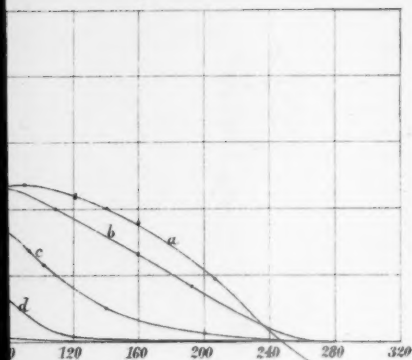


Fig. 10.

Fig. 12.

n m l

Fig. 11.

δ

Fig. 14.

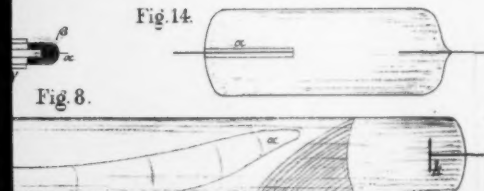


Fig. 8.

Fig. 6.

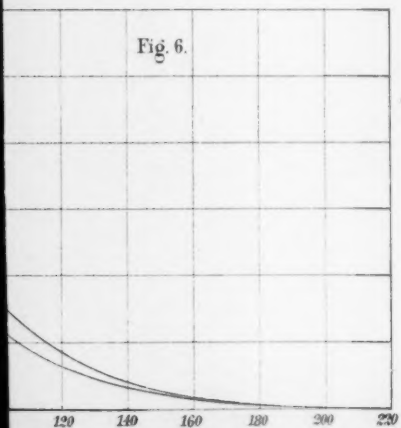


Fig. 15.

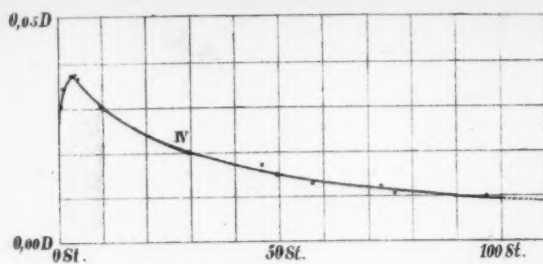


Fig. 16.

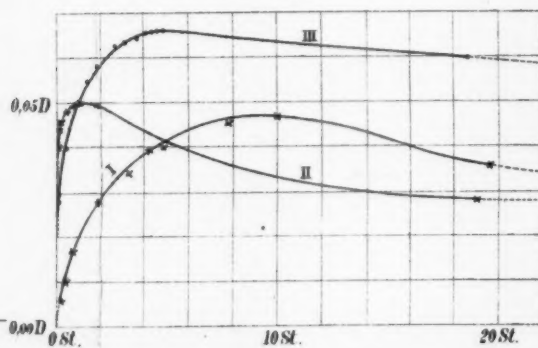


Fig. 17.



Fig. 19.

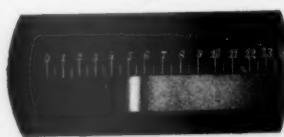


Fig. 18.

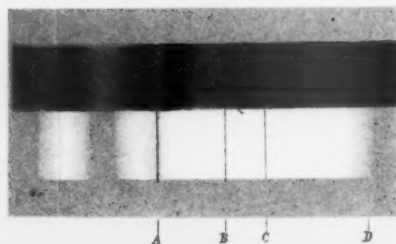


Fig. 6.



Fig. 1.

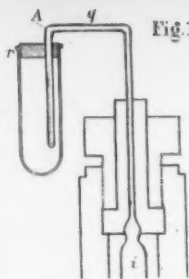


Fig. 11.

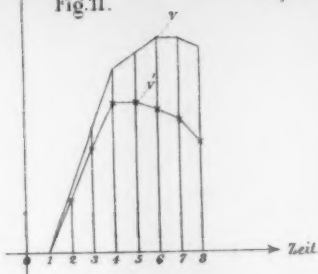


Fig. 8.

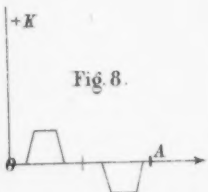


Fig. 9.

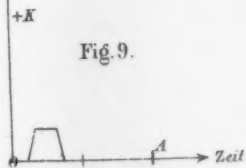


Fig. 7.

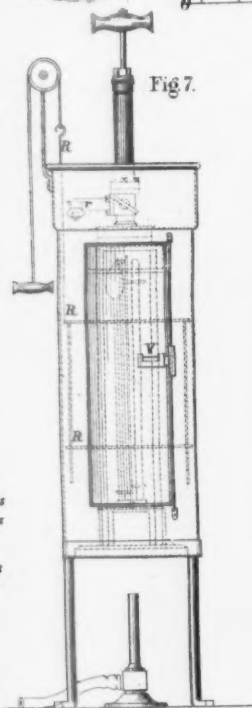


Fig. 10.

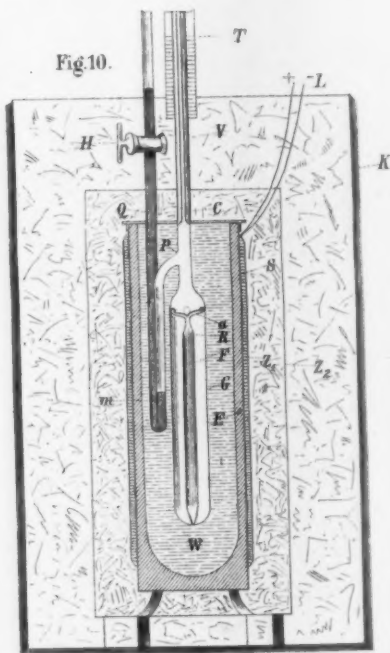


Fig. 2.
Wasser-Alkohol.

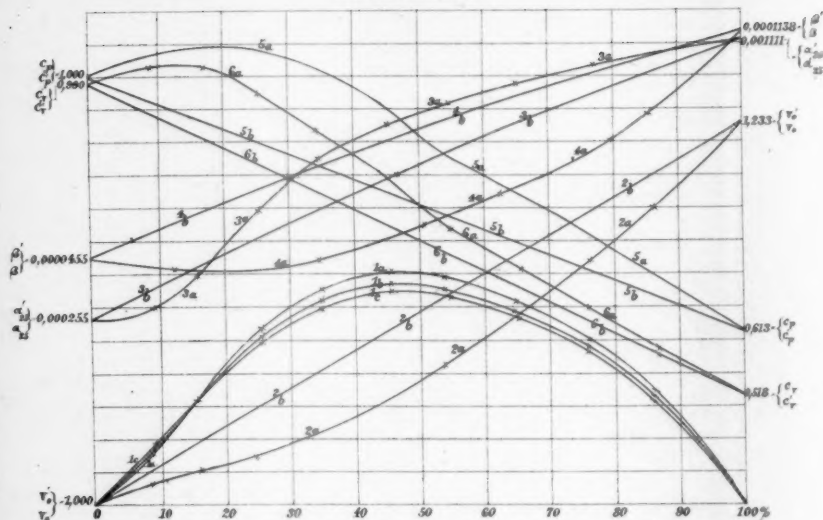


Fig. 3.
Schwefelkohlenstoff-Alkohol.

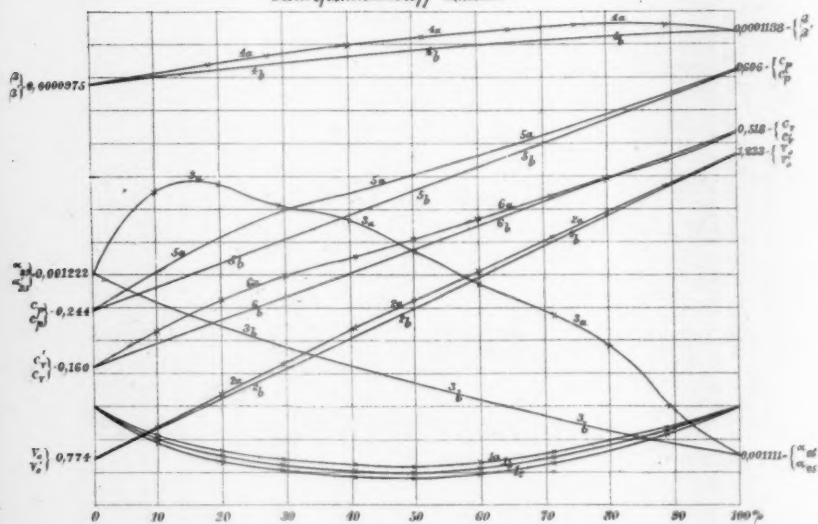


Fig. 4.
Chloroform-Alkohol.

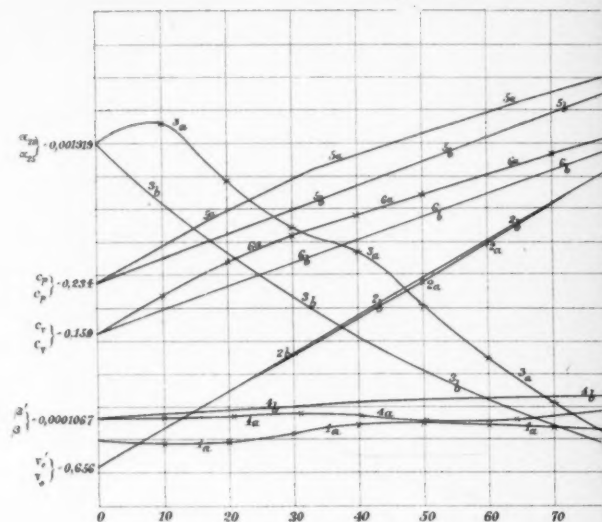
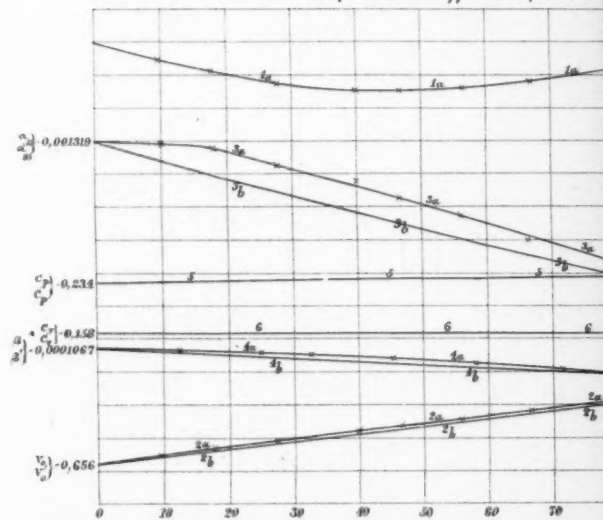
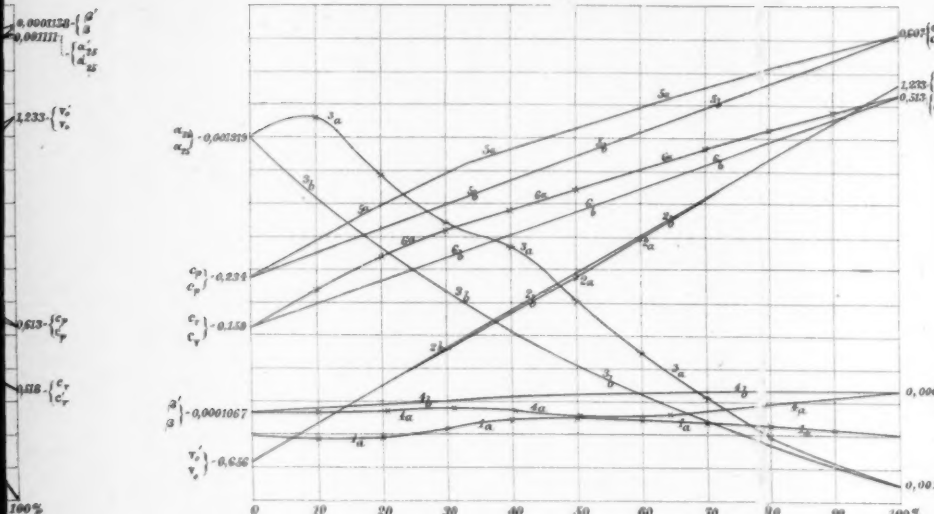


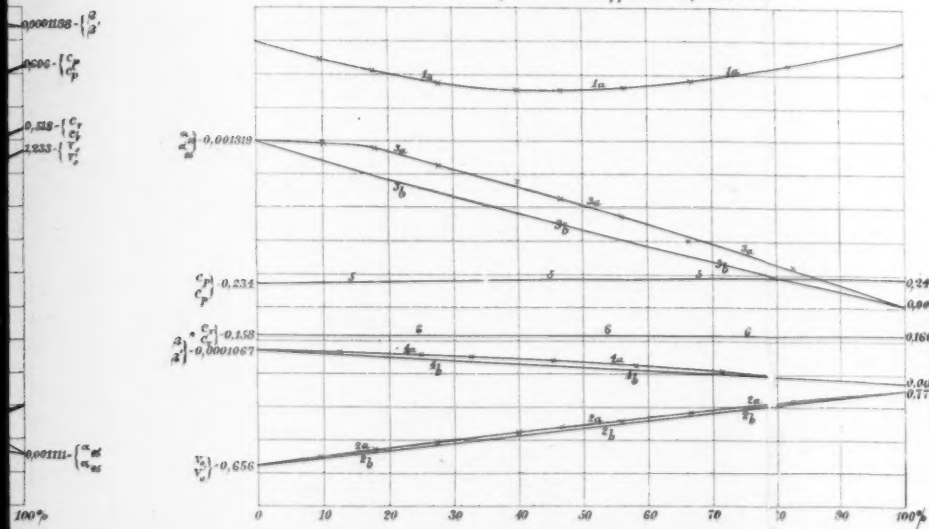
Fig. 5.
Schwefelkohlenstoff-Chloroform.



Chloroform-Alkohol



Schwefelkohlenstoff-Chloroform.



v. Wroblewski Fig. 1. Drecker Fig. 2-7. Warburg und Hönig Fig. 8-11.

Fig. 6.

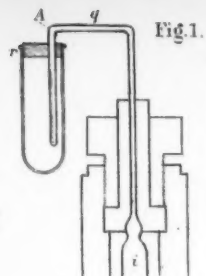
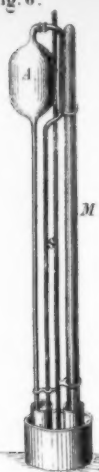


Fig. 11.

Taf. VIII.

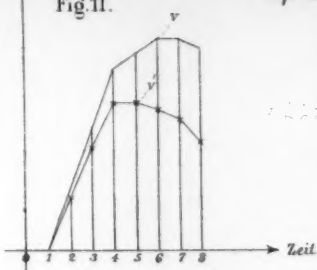


Fig. 8.

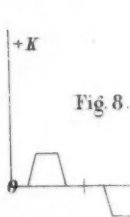


Fig. 9.

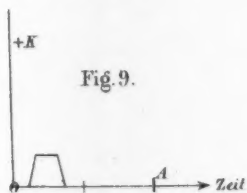


Fig. 7.

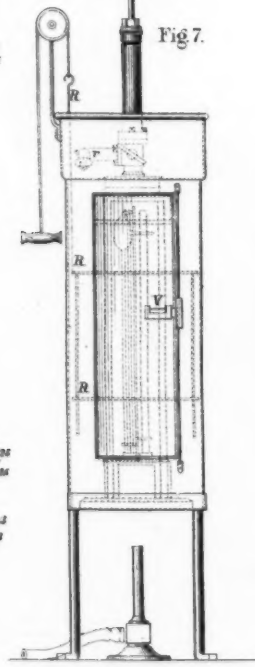
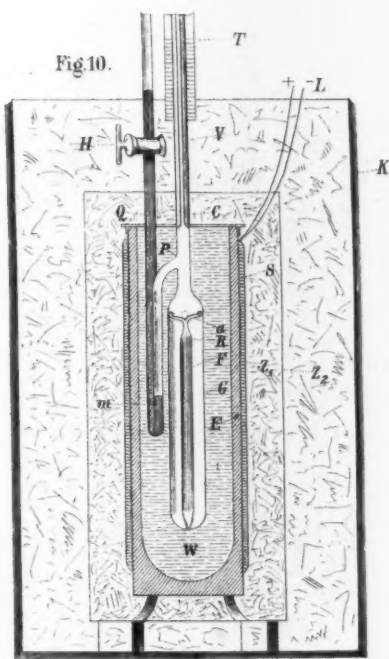


Fig. 10.



Lith. Anst. v. C. Kirst, Leipzig